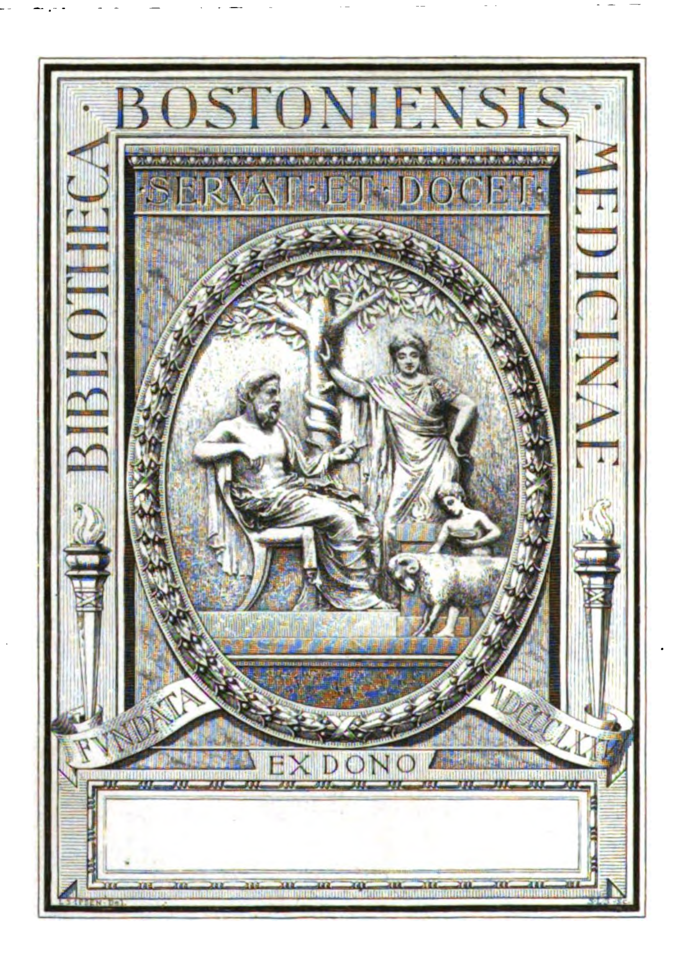

BIBLIOTHECA
BOSTONIENSIS
MEDICINAE
SERVAT ET DOCET
FVNDATA
MDCCCLXXV
EX DONO

Physikalisch-chemisches Centralblatt

Physico-chemical Review   Revue physico-chimique

Vollständiges internationales Referatenorgan
für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete
der Chemie und Physik

in Verbindung mit

herausgegeben von

Privatdocent Dr. Max Rudolphi-Darmstadt

M. Centnerszwer-Riga
Generalreferent für Russland

M. G. Levi-Padua
Generalreferent für Italien

C. Marie-Paris
Generalreferent für Frankreich

J. Livingston R. Morgan-New-York
Generalreferent für Amerika

F. S. Spiers-London
Generalreferent für England

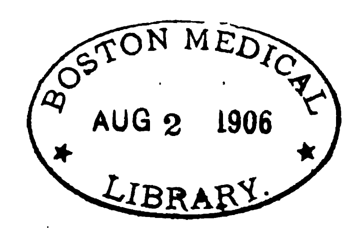
Zweiter Band
1905

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
3 Place de la Sorbonne 3

LONDON W. C.
WILLIAMS & NORGATE
14 Henrietta Street




BOSTON MEDICAL
AUG 2 1906
LIBRARY.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. | 1. Januar 1905. | No. 1.

Physik.

1. Curie, P. — „*Neuere Untersuchungen über Radioaktivität.*" Physik. ZS. 5, p. 281—288, 313—318, 345—349, 1904.

Der vorliegende Abdruck ist eine Übersetzung eines vom Verf. im Journ. de Chim.-Phys. veröffentlichten Aufsatzes, der in dieser Zeitschrift schon kurz genannt wurde. Der Verf. gibt einen Überblick über den Stand unserer Kenntnisse auf dem Gebiet der Radioaktivität bis etwa um die Mitte des letzten Jahres. Als mit Sicherheit bekannt werden drei stark radioaktive neue Substanzen angegeben, das Polonium, Radium und Aktinium, von denen das Radium am vollständigsten erforscht ist. Die von ihm ausgesandten Strahlen lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen, die α-Strahlen, welche positive Ladung mit sich führen und den Kanalstrahlen vergleichbar sind, die β-Strahlen, welche man als Kathodenstrahlen aller möglichen Geschwindigkeiten aufzufassen hat, und die γ-Strahlen, die wenigstens noch im letzten Jahre als Röntgenstrahlen gedeutet werden konnten, weil sie im Magnetfeld nicht ablenkbar sind.

Von den Wirkungen der Strahlen ist hervorzuheben, dass sie eine grosse Zahl von Körpern zur Phosphoreszenz erregen und Färbungen derselben hervorrufen, dass sie auf lebende Zellen unter Umständen einen zerstörenden Einfluss ausüben, besonders aber, dass sie dauernd eine beträchtliche Wärmemenge emittieren, die mit Kalorimetern messbar ist.

Von grösster Bedeutung sind die Erscheinungen der induzierten Radioaktivität, die hervorgebracht werden von einem beständig aus radioaktiven Präparaten sich entwickelnden gasförmigen Körper, der Emanation, deren Studium neuerdings so grosse Bedeutung gewinnt. Charakteristisch für die verschiedenen radioaktiven Substanzen ist die Art des spontanen Abklingens ihrer Emanation, eine Erscheinung, die bei jeder einzelnen dieser Substanzen unabhängig von allen äusseren Bedingungen streng gesetzmässig erfolgt und die bei verschiedenen Substanzen nur durch einen verschiedenen Abklingungsfaktor ein unterscheidendes Merkmal besitzt.

Andeutungsweise geht der Verf. am Schlusse seiner Arbeit noch ein auf die Entdeckung von Ramsay und Soddy, dass in einer luftdicht verschlossenen Röhre, welche Radium enthält, eine spontane Erzeugung von Helium stattfindet. Wie weit dadurch unsere Erkenntnis für das Wesen des Atoms oder der Materie gefördert werden wird, ist wohl auch jetzt noch nicht vorauszusagen. A. Becker.

2. Rutherford, E. — „*The Succession of Changes in Radio-active Bodies.*" Proc. Roy. Soc., 73, p. 493—494, 1904.

This is an abstract of the author's Bakerian Lecture delivered before the Royal Society, May 19. 1904. It is practically a summary of our present knowledge of the changes referred to, from the point of view of the disintegration theory. F. S. Spiers.

3. Skinner, S. — „*Radio-activity and London Clay.*" Nature 70, p. 552, 1904.

Specimens of London Clay gave on examination no indication of radio-active gas with the apparatus used, which however detected readily

the radio-active gas from a deep well going below the clay to the greensand. The conclusion is drawn that the London Clay forms a floor through which the radio-active gas does not penetrate. T. S. Moore.

4. **Kauffmann,** H. — „*Radiumstrahlen und Benzolderivate.*" Chem. Ber., 37, p. 2946—2948, 1904.

Um das Emissionsvermögen von Stoffen und seinen Zusammenhang mit deren Konstitution zu erforschen, hatte der Verf. die zu untersuchenden Stoffe der Wirkung von Radiumstrahlen ausgesetzt, in der Meinung, dass dieselben eine geeignetere Energieart zur Erregung von Emission wären als ultraviolettes Licht.

Und in der Tat zeigten die Versuche des Verfs., dass fast alle Stoffe, die Telsla-Luminiszenz zeigen, auch durch Radiumstrahlen zur Luminiszenz angeregt werden, solche Stoffe, deren Dämpfe durch Teslaströme nicht zur Luminiszenz gebracht werden können, auch nicht auf Radiumstrahlen ansprechen.

Bemerkenswert ist, dass die geringsten Verunreinigungen die Luminiszenz verhindern können.

Nachdem Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester bei Bestrahlung durch Radiumstrahlen ein so ausserordentliches Luminiszenzvermögen zeigt, dass Schirme, mit diesem Stoffe hergestellt, mit Baryumplatincyanürschirmen wetteifern können, ist die Annahme berechtigt, in den Doppelbindungen den Luminiszenzträger zu sehen.

Von den Radiumstrahlen sind die leicht ablenkbaren β-Strahlen die wirksamsten. R. Kremann.

5. **Warburg,** E. und **Greinacher.** — „*Über die Ursache des Voltaeffektes.*" Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wissensch., Berlin 1904, p. 850 bis 855.

Zwei Platten aus verschiedenem Metall verhalten sich, wenn man das Gas zwischen ihnen leitend macht, wie die Pole eines galvanischen Elementes. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der Annahme, dass die oxydablen Metalle an der Oberfläche mit einer Oxydschicht bedeckt sind, die aus feuchter Luft Wasser aufnimmt und somit die Rolle des Elektrolyten im galvanischen Elemente spielen. Damit steht im Einklang, dass ein Wassertropfen zwischen zwei solche Platten gebracht, keine Veränderung der elektromotorischen Kraft bewirkt, ferner die Tatsache, dass beim Erhitzen auf 180° im geschlossenen Raum bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd keine elektromotorische Kraft auftritt. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass verschiedene Metalle in ihrem Verhalten gegen eine mit Marckwaldschem Radiotellur belegte Kupfer- oder Silberplatte geprüft wurden. Hinrichsen.

6. **Skinner,** C. A. — „*The relation of electrode-fall in gases to the contact-potential series.*" Phil. Mag., (6), 8, p. 387—400, 1904.

The author had previously suggested that the series of metals arranged according to the fall of potential at the electrodes when the glow-discharge passes through a rarefied gas, is closely related to the contact-potential series. He now finds that the fall of potential at the cathode in a given gas decreases as the electropositive value of the metal increases; the anode fall decreases as the electronegative value of the metal increases.

The metals tested were, — platinum, silver, gold, copper, steel, nickel, bismuth, antimony, tin, lead, cadmium, zinc, aluminium, and magnesium; the gases used were hydrogen, nitrogen and oxygen.

The electrode-fall may be represented as a continuous function of the contact potential of the electrode; there are some interesting exceptions: platinum is slightly below its normal value as cathode, but is in line as anode; gold is displaced to the neighbourhood of tin and lead owing to the deposition of mercury vapour. In nitrogen, cadmium and zinc are displaced to the platinum end of the series, the cathode-fall being abnormally high, and the anode fall abnormally low. In oxygen, copper as cathode is slightly below its normal position; while nickel and steel are in the vicinity of zinc. W. W. Taylor.

7. **Goldhammer,** D. A. — *„Über die Natur der flüssigen Luft."* Ludwig Boltzmann-Festschrift, p. 410—421, 1904.

Fischer und Alt haben zuerst (Wied. Ann. [4], 9, 1182, 1902) die Ansicht ausgesprochen, dass flüssige Luft eine Lösung von Sauerstoff in Stickstoff sei. Zwischen den aus dieser Annahme sich ergebenden Folgerungen und den Messungen von Baly (Phil. Mag., 49, 521, 1900) über die Siedepunkte flüssiger Gemische von Sauerstoff und Stickstoff bestehen Widersprüche. Dieselben werden vom Verf. dadurch aufgeklärt, dass für die von Baly angeführten absoluten Temperaturen ein anderer Nullpunkt als bei Fischer und Alt angenommen werden muss. Betrachtet man weiter vom Gesichtspunkt der Lösung aus die Dampfdrucke von Gemischen von Stickstoff und Sauerstoff, so wird die Theorie durch die Balyschen Experimente bestätigt, solange der Sauerstoffgehalt ein geringer ist; wird derselbe grösser, so herrscht keine Übereinstimmung mehr; es wird dies auf Versuchsfehler von Baly zurückgeführt. Im allgemeinen kommt auch der Verf. zu dem Schluss, dass flüssige Luft eine Lösung von Sauerstoff in Stickstoff sei.

Nach Lord Kelvin und Ritter ergibt sich die Höhe der Erdatmosphäre zu 28,7 km. Aus Sternschnuppenbeobachtungen schliesst Schiagarelli auf eine Höhe von 200 km, während Beobachtung von Polarlichtern den Wert von 70 km ergaben. Zur genaueren Berechnung dieses Wertes fehlen verschiedene physikalische Konstanten; da dieselben nun aber für reinen Stickstoff von Luft nicht weit abweichende Werte haben, so wird unter der Annahme, die Erdatmosphäre bestehe nur aus Stickstoff, ihre Höhe berechnet. Man kommt so auch zu einem Wert von 70 km. Ein Wert von 200 km kann nur erhalten werden, wenn man annehmen wollte, dass die beim Ausfrieren des Stickstoffs aus flüssiger Luft freiwerdende Entmischungs-(Lösungs-)Wärme mehrere hundert Kalorien beträgt.

G. Just.

8. **Bakker,** G. — *„Die Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes und die kritischen Erscheinungen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 609—617, 1904.

Der Verf. bemerkt, dass in einer Theorie der Kapillarität, wo zwischen den Volumenelementen Kräfte wirken, welche eine Potentialfunktion haben, wie in den Theorien von Laplace und Gauss, die Dicke der Kapillarschicht theoretisch unendlich ist. Wohl aber kann man eine Strecke senkrecht auf der Oberfläche der Schicht angeben, längs welcher die Änderungen der Dichte bei Berechnung der Kapillarkonstanten allein in Betracht kommen,

während ausserhalb dieser Strecke diese Änderungen vernachlässigt werden können. Für solch eine Strecke fand Verf.*)

$$h = \frac{6}{5rf} \frac{r^2}{H} \quad \dots\dots\dots \quad (1)$$

wo r die Verdampfungswärme (innere) und H die Kapillarkonstante bedeutet. Bei diesen Betrachtungen war die Potentialfunktion der Kräfte zwischen den Volumenelementen:

$$- f \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

{f = Konstante und λ ist eine Strecke, welche eine Temperaturfunktion sein kann.}

Da nun bei der kritischen Temperatur:

$$\frac{dr}{dt} = -\infty \text{ und } \frac{dH}{dt} = 0,$$

folgt für diese Temperatur:

$$\lim h = \infty.$$

Auch durch eine zweite Überlegung wird gezeigt, dass im Zusammenhang mit der Theorie von Andrews die Formel (1) für die „Dicke" der Kapillarschicht einen unendlichen Wert gibt. Da nun obige Formel für Temperaturen weit unterhalb der kritischen Werte von derselben Grössenordnung gibt, um bei der kritischen Temperatur einen unendlichen Wert zu liefern, erhält man unmittelbar unterhalb dieser letzten Temperatur ausserordentlich grosse Werte für die „Dicke" der Kapillarschicht. Bakker fasst nun die Erscheinung von Cagniard-Latour auf als eine Ausdehnung der Kapillarschicht. Der Meniskus verschwindet also, weil die Densität der homogenen Phase mit grösserer Dichte ziemlich langsam in die homogene dampfförmige Phase übergeht. Der Übergang ist nicht schnell genug, um von einer diskontinuierlichen Lichtbrechung zu reden. Nennen wir die zugehörige Temperatur Tc (Temperatur von Cagniard-Latour wollen wir sie nennen), so können wir also sagen, dass oberhalb Tc und unterhalb der kritischen Temperatur in einem Versuchsrohr von Natterer die Densitäten in einer messbaren Strecke nebeneinander gelagert sind im Gegensatz zu niederer Temperatur, wo die verschiedenen Densitäten der Kapillarschicht in eine Strecke von nur wenige milli-mikrons zusammengedrängt sind.

Der Verf. interpretiert also die kritischen Erscheinungen, beobachtet durch de Heen, Ramsay, Cailletet und Colardeau, Batelli, Guye, Dwelshauvers-Dery, Galitzine, Wilip, Kuenen, Teichner u. a., einfach als eine starke Verbreiterung der Kapillarschicht zwischen den Temperaturen von Cagniard-Latour und der Temperatur, wo die Densität durch das ganze Versuchsrohr dieselbe geworden ist, d. h. der kritischen. Man hat also ein ganzes Temperaturgebiet, bei dem auf einer sichtbaren Strecke unendlich viele Densitäten nebeneinander bestehen. Auf besonders elegante Weise hat Gustav Teichner im Laboratorium von Prof. Traube diese Phasen sehen lassen (Drud. Ann. 13, 598, 1904). Der einzige Unterschied in bezug auf niedere Temperaturen besteht einfach darin, dass bei niederen Temperaturen diese verschiedenen Phasen zu stark zusammengedrängt sind, um gesondert wahrgenommen zu werden.

's. Gravenhage. (Eing. 22. Oktober 1904.) Autoreferat.

*) ZS. f. physik. Chem., 48, p. 35, 1904.

9. Siertsema, L. H. — *„Untersuchung einer Fehlerquelle bei der Messung magnetischer Drehungen der Polarisationsebene in absorbierenden Substanzen.“* Versl. K. Ak. van Wet., 1903/04, p. 749—752; Comm. Phys. Lab., Leiden, No. 91, p. 1—6.

Bates hat (Drudes Ann., 12, p. 1091, 1903) eine Fehlerquelle berücksichtigt, welche bei diesen Messungen zu scheinbaren grossen Drehungen in der Nähe eines Absorptionsgebietes führen könnte, und glaubt auch auf Grund eigener Messungen die grossen Drehungen, die u. a. Schmaus bei absorbierenden Lösungen gefunden hat, diesem Umstande zuschreiben zu müssen. Der Verf. untersucht jetzt experimentell, ob dieser Fehler auch bei seinen Messungen an rotem Blutlaugensalz (vergl. Beibl. 25, p. 295, 26, p. 614) auftritt. Er macht dazu einige Einstellungen auf dem schwarzen Bande im Spektrum, welcher entsteht durch eine Quarzplatte zwischen zwei Nikol, und zwar war bei einer Reihe eine Röhre mit Wasser, bei der zweiten eine solche mit Blutlaugensalzlösung eingeschaltet. Die Fehlerquelle hätte in diesem Falle eine Verrückung des Bandes verursachen müssen, welche aber nicht gefunden wurde, so dass sie auch bei den erwähnten Messungen ohne Bedeutung gewesen ist.

Physik. Inst. d. Univ. Leiden. (Eing. 21. November 1904.)

Autoreferat.

10. Camichel, C. — *„Sur l'ampèremètre thermique à mercure.“* C. R., t. 139, p. 363—364, 1904.

Description d'un appareil dont le principe est le suivant:

Le courant à mesurer (courant continu) chauffe pendant 1 minute une résistance de mercure placée à l'intérieur du réservoir d'un thermomètre à mercure qui rayonne dans une enceinte maintenue à 0^{0}.

La sensibilité de l'un des modèles étudiés était telle que pour un courant de 1,588 am. une augmentation de $^{1}/_{100}$ d'ampère correspondait à deux divisions de l'échelle micrométrique employée. C. Marie.

Stöchiometrie.

11. Rayleigh, Lord. — *„On the Density of Nitrous Oxide.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 181—183, 1904.

Previous experiments (Proc. Roy. Soc., 72, p. 204, 1897) had fixed the density of nitrous oxide at 1,52951, air free from CO_2 and H_2O being unity. M. Leduc's figure is 1,5301, and he thinks the gas used by the author contained one or two thousandths of nitrogen. Special precautions were therefore taken in the present experiments, and liquid air was used for purifying the nitrous oxide, but still the density was only raised to 1.5297, and the author finds it difficult to believe that appeciable quantities of nitrogen were still present.

If oxygen be taken as 16, the density is 22,143. The excess above 22 is attributed to the departure of nitrous oxide from Boyle's law between atmospheric pressure and great rarefaction. F. S. Spiers.

12. Cassuto, L. — *„Über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. I. Teil. Versuche bis zu 10 Atmosphären.“* Physik. ZS., 5, p. 233 bis 236, 1904.

Der zu den Versuchen benutzte Absorptionsmesser ist eine genau kalibrierte Glasröhre mit einem kleinen Ansatzgefäss, in dem ein kleiner eiserner, ganz mit Glas umgebener Zylinder mit Hilfe einer aussen um das

Gefäss gelegten Stromspule auf- und abbewegt werden kann, derart, dass die in das Gefäss eingeführte absorbierende Flüssigkeit sich beliebig umrühren lässt. Wenn die kalibrierte Röhre mit dem zu untersuchenden reinen Gas gefüllt ist, wird sie durch Drehen eines Hahnes mit einer Druckpumpe Regnaultscher Konstruktion verbunden, während die Grösse der Absorption und der bestehende Druck durch Höhenmessung von Quecksilbersäulen ermittelt werden. Der Koeffizient der Löslichkeit λ ist dann durch die Beziehung $\frac{V}{v}$ definiert, wo v das Flüssigkeitsvolumen ist, welches ein Gasvolumen V gelöst hat, beide gemessen bei der Temperatur und dem Drucke, unter dem die Absorption beobachtet wird. Die Messungen sind für die Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd bei jeweils zwei wenig von einander verschiedenen Temperaturen und bei Drucken durchgeführt, die von 1 bis nahe 10 Atmosphären gehen; als Lösungsmittel dient in allen Fällen destilliertes, ausgekochtes Wasser.

Es seien einige der erhaltenen Werte mitgeteilt:

Wasserstoff. $t = 23°$.

Druck	λ
Atm.	
1,1154	0,01736
1,7416	0,01733
2,8724	0,01734
4,0229	0,01728
5,9702	0,01687
7,4493	0,01631
8,1931	0,01603

Sauerstoff. $t = 23°$.

Druck	λ
Atm.	
1,0941	0,02939
1,7638	0,02939
2,5011	0,02928
3,8675	0,02886
5,1360	0,02832
6,7343	0,02772
8,1406	0,02708

Stickstoff. $t = 19,4°$.

Druck	λ
Atm.	
1,0453	0,01616
2,3961	0,01597
8,1074	0,01473

Kohlenoxyd. $t = 19°$.

Druck	λ
Atm.	
1,1506	0,02717
2,7173	0,02701
7,9542	0,02617

Die Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Löslichkeitskoeffizienten der untersuchten Gase für Wasser als Lösungsmittel sind für Drucke in der Nähe einer Atmosphäre annähernd konstant.
2. Bei Steigerung des Drucks nimmt die Löslichkeit ab, indem sie vom Henryschen Gesetz in analoger Weise abweicht, wie es Wroblewski für die Löslichkeit des Kohlensäureanhydrids in Wasser gefunden hat. Diese Abweichung ist um so stärker, je grösser der Druck ist.
3. Die Ergebnisse von Bohr und Boeh über die Verminderung der Löslichkeit der Gase bei zunehmender Temperatur finden ihre Bestätigung.

A. Becker.

13. **Dewar**, Sir J. — „*The Absorption and Thermal Evolution of Gases occluded in Charcoal at Low Temperatures.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 122—127, 1904.

The object of the present preliminary paper is to contribute some definite quantitative data regarding gas absorption and thermal evolution in charcoal at the temperature of liquid air. (See Roy. Inst. Proc., 1894).

The table of results given shows that the occlusion is greatly increased at low temperatures. The heat evolved is in excess of that required for liquefaction in the case of gases like hydrogen, nitrogen, and oxygen. The amount of helium occluded in only about one-tenth that of other gases at the same temperature, but the author thinks it will be greatly increased at the temperature of liquid hydrogen, and in that case charcoal would become an efficient condensing agent for helium. A rapid means of extracting a high percentage of oxygen (56 per cent) from air is to absorb it in charcoal at low temperatures and then expel it by heating to ordinary temperatures.

The tension of the occluded gases is exceedingly small, and thus the use of charcoal at these low temperatures suggests an improved means of getting high vacua. F. S. Spiers.

14. **Grunmach**, Leo. — „*Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichts von verflüssigtem Stickstoffoxydul.*" Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin, XL, p. 1198—1202; auch Verh. d. D. Phys. Ges., Jahrg. 6, p. 243—248 u. Ann. d. Phys., Bd. 15, p. 401—406, 1904.

Der Verf. hat als Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Oberflächenspannung kondensierter Gase*) in der vorliegenden Arbeit die Oberflächenspannung von verflüssigtem reinem Stickstoffoxydul nach der Kapillarwellenmethode bestimmt.

Die Versuchsanordnung und die Methode der Beobachtung war die gleiche wie bei seinen früheren Versuchen**); zur Berechnung der Oberflächenspannung diente die allgemeine Gleichung

$$\alpha = \frac{\sigma n^2 \lambda^3}{2\pi} - \frac{g \lambda^2 \sigma}{4\pi^2} \text{ dynen/cm},$$

in welcher σ die Dichte, n die Schwingungszahl, λ die Wellenlänge und g die Erdbeschleunigung bedeuten.

Die erregende Stimmgabel war von neuem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft und ihre Gleichung gefunden worden

$$n_t = 253{,}01 - 0{,}025\ (t - 19{,}1).$$

Da die Beobachtungen bei den Barometerständen $\beta_0 = 741{,}1$ mm und $\beta_0 = 753{,}3$ mm ausgeführt worden sind, so wurde der Siedepunkt des Stickstoffoxyduls besonders bestimmt und bei $\beta_0 = 741{,}1$ mm gefunden $-89{,}4^0$ C.

Als Thermometer diente hierzu ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüftes Pentanthermometer. Unter Annahme der von Cailletet früher mitgeteilten Daten über die Tension des Stickstoffoxyduls, nämlich dass einer Druckdifferenz von 0,1 Atmosphäre eine Temperaturdifferenz von 2° C. entspricht, ergibt sich dann als Siedepunkt für den Barometerstand $\beta_0 = 753{,}3$ mm der Wert $-89{,}1^0$ C.

*) L. Grunmach, l. c. 1900, S. 829 und 1901, S. 914.

**) L. Grunmach, l. c.; ferner Ann. d. Phys. (4), 8, 659, 1900; 9, 1262, 1902.

Auch die Dichte des verflüssigten Stickstoffoxyduls bei der Siedetemperatur ist besonders mittelst der Mohrschen Wage bestimmt und bei $t = -89{,}4^0$ C. $= 1{,}2257$ gefunden worden. Für die zweite dem Barometerstande $\beta_0 = 753{,}3$ mm entsprechende Beobachtungstemperatur $-89{,}1^0$ C. ergibt sich dann nach der Cailletet-Mathiasschen Formel

$$\sigma = 1{,}2250.$$

Die Versuche ergaben für die mittlere beobachtete Siedetemperatur $-89{,}3^0$ C. als spezifische Kohäsion des verflüssigten Stickstoffoxyduls den Wert $a^2 = 42{,}959$ cm^2,
und als Oberflächenspannung des verflüssigten Stickstoffoxyduls:

$$\alpha = 26{,}323 \text{ dynen/cm}.$$

Nun folgt aus der Gleichung für die molekulare Oberflächenenergie

$$\alpha v^{\frac{2}{3}} = 2{,}27 \ (\Theta - t),$$

in welcher v das Molekularvolumen, Θ die kritische und t die Beobachtungstemperatur der Flüssigkeit bedeuten, für das Molekulargewicht M die Gleichung

$$M = v \sqrt{\left(\frac{2{,}27\,(\Theta - t)}{\alpha}\right)^3}.$$

Setzt man in diese Gleichung die Werte für Dichte, Siedetemperatur und Oberflächenspannung ein, so erhält man, je nachdem man $\Theta = 35{.}4$ (Janssen) oder $\Theta = 36{,}4$ (Dewar) setzt, für das Molekulargewicht des verflüssigten Stickstoffoxyduls den Wert 43,26 oder 43,78, im Mittel also 43,52, einen Wert, der sehr gut mit dem des gasförmigen, nämlich 44,08, übereinstimmt. Stickstoffoxydul hat also, ebenso wie Verf. dies früher für schweflige Säure und Ammoniak nachgewiesen hat, im gasförmigen und im flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht.

(Eingeg. 22. Oktober 1904.) Autoreferat.

15. Fawsitt, Charles E. — *„Physikalisch-chemische Untersuchungen in der Amidgruppe."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 584—592, 1904.

Nach den Proc. Roy. Soc. Edin. schon vom Autor referiert, Bd. I, Ref. No. 536. Rudolphi.

16. Garelli, F. und **Gorni**, J. — *„Nuovi casi di soluzioni solide fra composti organici."* (Neue Fälle von festen Lösungen zwischen organischen Verbindungen.) Gazz. chim. Ital., 34, p. 101—113, 1904.

Die Verf. stellen Gefrierpunktsuntersuchungen in Salol und Phenylbenzoat als Lösungsmittel an, um das Auftreten fester Lösungen zu erkennen. Um die normale molekulare Gefrierpunktserniedrigung zu ermitteln, werden im Salol zuerst die voraussichtlich normal sich verhaltenden Stoffe Naphtalin, Azobenzol, Brombenzol, Diphenyl aufgelöst; man erhält $K = 123$. Versuche mit p-Xylenol, Benzanilid, Azetanilid und Benzoesäure zeigen, dass das dissoziierende Vermögen des Salols ein geringes ist. Bei Auflösung von Phenylbenzoat und Monosalizylresorzin in Salol findet Bildung fester Lösungen statt. Monosalizylhydrochinon dagegen erhöht den Schmelzpunkt des Salols, woraus auf Isomorfismus geschlossen wird. Diese letzte Beobachtung ist in Hinsicht auf die Konstitutionsbeziehungen der beiden Stoffe ganz unerwartet. Salizylanilid endlich bildet wieder feste Lösung mit Salol. Es ist zu bemerken, dass sich die beiden Stoffe durch Ersatz von O durch NH in offener Kette unterscheiden, also ein Fall der Bildung fester Lösung wie er zum erstenmal beobachtet wurde.

Für Phenylbenzoat als Lösungsmittel wird durch Auflösen von Naphtalin und Diphenyl $K = 80$ ermittelt. Salol, Benzanilid und Azetanilid bilden mit demselben feste Lösungen, das letzte erst bei Konzentrationen über $1\,\%$.

Schliesslich wird noch das Auftreten fester Lösungen zwischen Antimonbromid und Bromoform erwähnt. G. Just.

17. **Koppel**, J. — *„Stabilitäts- und Löslichkeitsverhältnisse der Cerosulfathydrate."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 377—406, 1904.

Die von Muthmann und Rölig (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 16, p. 450) ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen an den Cerosulfathydraten stehen mit der Gleichgewichtslehre insofern in Widerspruch, als die stabilen Hydrate z. T. bei gleicher Temperatur eine grössere Löslichkeit besitzen als die labilen, während die Theorie das Umgekehrte fordert, wie sich leicht zeigen lässt. Eine Neubestimmung der Löslichkeit der Cerosulfathydrate war somit geboten. Sie hat gezeigt, dass die Resultate von Muthmann und Rölig nicht nur der Lage der Löslichkeitslinien nach, sondern auch in bezug auf die absoluten Werte falsch sind.

12-Hydrat, 8-Hydrat und 5-Hydrat des Cerosulfates konnten nach bekannten Methoden dargestellt werden.

9-Hydrat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9\, H_2O$, dessen Existenz mehrfach bestritten ist, erhält man beim Verdunsten verdünnter Lösungen (mit weniger als 10 % $Ce_2(SO_4)_3$) bei 45—50 ° nach Impfen mit $La_2(SO_4)_3 \cdot 9\, H_2O$. Das 9-Hydrat geht spontan oberhalb 70 ° in das bisher nur von Wyrouboff erhaltene 4-Hydrat über.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der üblichen Weise ausgeführt; neu ist nur die Anwendung des „schiefen Rührers" zum Schütteln (vergl. die Fig. im Original).

Die folgenden Tabellen sind ein Auszug der erhaltenen Resultate.

I. Cerosulfatdodekahydrat.

Temp. ° C.	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$
0	16,56
18,8	17,52
19,2	17,70

II. Enneahydrat.

Temp. ° C.	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$
0	20,98
15	11,87
21	9,725
30	7,353
45	5,13
50	4,673
60	3,88
65	3,595

III. Oktohydrat.

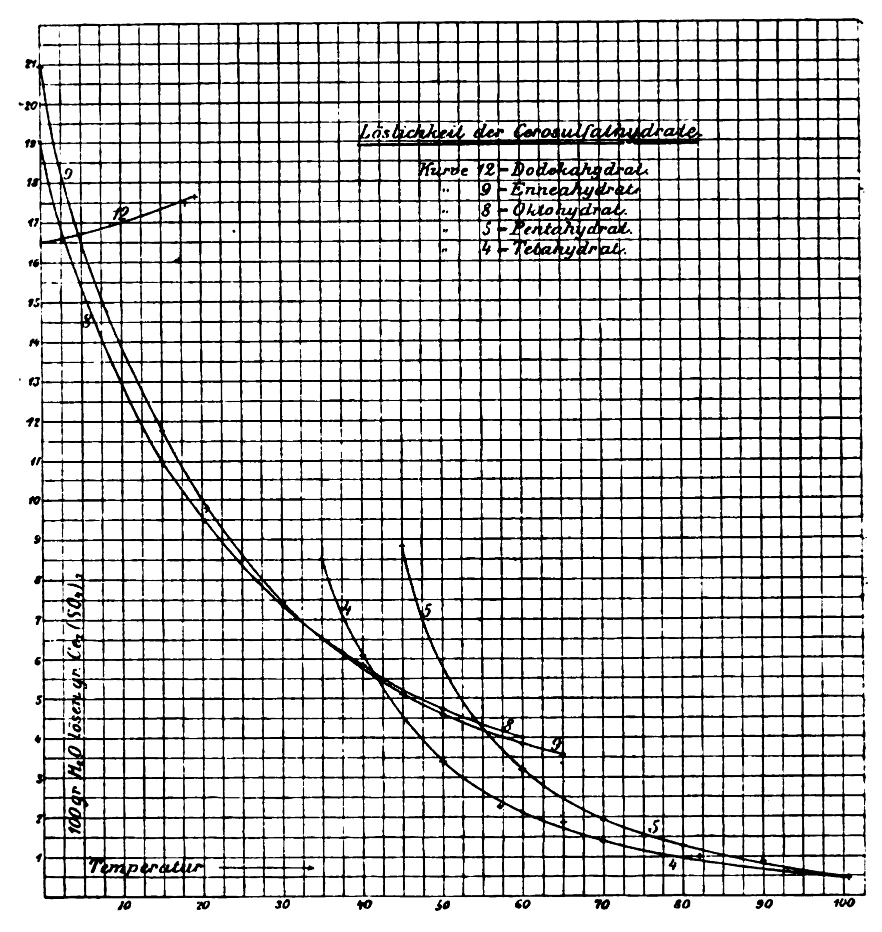
Temp. ° C.	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$
0	19,09
15	11,06
20,5	9,525
30	7,388
40	5,947
50	4,785
60	4,064

IV. Pentahydrat.

Temp. ° C.	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$
45	8,333
60	3,247
70	1,929
80	1,207
90	0,8355
100,5	0,469

V. Tetrahydrat.

Temp. ° C.	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$
35	8,5
40	6,04
50	3,43
57	2,34
65	1,883
70	1,38
82	1,01
100,5	0,43



In der vorstehenden Figur sind die Löslichkeitsdaten graphisch dargestellt. Aus dieser Figur lassen sich die Stabilitätsverhältnisse der einzelnen Hydrate ohne weiteres entnehmen, wenn man immer berücksichtigt, dass das bei einer bestimmten Temperatur löslichere Hydrat das labile sein muss. Besonders bemerkenswert ist, dass das 9-Hydrat von 0 ° bis ca. 33 ° gegenüber 8-Hydrat labil, bei höheren Temperaturen aber stabil ist. Dies ist der erste bekannte Fall, wo ein Hydrat mit höherem Wassergehalt sein Stabilitätsgebiet bei höherer Temperatur hat als das Hydrat mit niedrigerem Wassergehalt.

Das Pentahydrat ist in seinem ganzen Existenzgebiet gegen 4-Hydrat labil.

Berlin, Wissensch.-chem. Lab. (Eing. 8. Nov. 1904.)

Autoreferat.

Chemische Mechanik.

18. Wegscheider, Rud. — *„Erwiderung an Herrn A. Byk.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 47, p. 740—742, 1904.

Verf. hält seinen Standpunkt gegenüber Byk (Physik-chem. Centralbl., I, p. 710) nach jeder Richtung aufrecht. Die „selbständigen“ Phasen Byks

sind mit den „thermodynamisch verschiedenen" Phasen des Verfs. identisch. Hinsichtlich der Wahrscheinlichkeit eines Vierphasensystems bei einem unabhängigen Bestandteil wird insbesondere ein Brief von Prof. E. Czuber zitiert, der den Standpunkt des Verfs. billigt.

Wien. (Eing. 21. Nov. 1904.) Autoreferat.

19. Byk, Alfred. — *„Zweite Erwiderung an Herrn R. Wegscheider."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 233—237, 1904.

Der Verf. geht gegenüber vorsteh. Erwiderung Wegscheiders auf die im vorigen Referat angegebenen Auseinandersetzungen nochmals auf die dort erwähnten Streitpunkte ein. Er glaubt daran festhalten zu können, dass die Wegscheidersche Betrachtungsweise der optisch-aktiven Körper im Gegensatz zu der seinigen gewisse der Thermodynamik heterogene Elemente enthält, und dass je nach der Anzahl der möglichen chemischen Individuen und deren polymorphen Modifikationen die von Wegscheider als denkbar bezeichnete Ausnahme von der Phasenregel im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung entweder unmöglich ist, oder dass der Fall, sofern er sich als möglich erweisen sollte, eine Ausnahme von der Phasenregel nicht darstellt.

(Eing. 18. Oktober 1904.) Autoreferat.

20. Scheye, A. — *„Nochmals das Intensitätsgesetz."* ZS. f. physik. Chem., 48, p. 237—240, 1904.

Die Mitteilung gehört zu einer seit längerer Zeit in dieser Zeitschrift geführten Diskussion des Verf. mit Helm. Jetzt sucht Scheye demselben in seiner letzten Erwiderung (ZS. f. phys. Chem., 47, p. 232, 1904) „innere Widersprüche" und Unvereinbarkeit mit „anerkannten Naturgesetzen" nachzuweisen. Es muss auf die Arbeiten selbst verwiesen werden.

G. Just.

21. Perman, E. P. and **Atkinson,** G. A. S. — *„The Decomposition of Ammonia by Heat."* Proc. Roy. Soc., 74, p. 110—117, 1904.

This is a continuation of the work of Ramsay and Young (Chem. Soc. Journ., 44, p. 88, 1884), and is a study of the rate of decomposition at various temperatures. The ammonia was contained in porcelain vessels heated in a muffle, and the decomposition traced by reading the pressure on a mercury manometer (assuming the action to be irreversible), the total volume of gas and products being kept constant. At the end of a series of experiments complete decomposition was caused and thus the original amount of ammonia was determined. Temperatures were measured with a Callendar-Griffiths pyrometer, and were kept constant by means of an Ostwald thermostat; they were varied from 677 ^{0} to 1111 ^{0} C. The results are embodied in tables and curves showing the rate of change of the pressure of the ammonia at definite pressures for each particular temperature. The curves, for which the original must be consulted, do not depart much from straight lines, particularly at the highest temperatures, showing that the reaction is monomolecular ($NH_3 = N + 3 H$). The rate of decomposition is much quickened by the presence of traces of some metals, whose action is catalytic, such as mercury, iron, and platinum.

F. S. Spiers.

22. Skrabal, A. — *„Über die Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse."* ZS. f. anorg. Chemie, Bd. 42, p. 60—86, 1904.

Bei Oxydationsprozessen entstehen die von Luther untersuchten und freiwillig in zwei äussere Stufen zerfallenden mittleren Oxydationsstufen

zunächst oder „primär". Die Primäroxyde sind aber nur dann in messbarer Konzentration erhältlich, wenn sie in Form wenig dissoziierter oder komplexer Verbindungen auftreten können. Die Gleichgewichte, nach welchen die Primäroxyde entstehen, beziehen sich demnach auf die elementaren Ionen.

Betrachtet man nun das chemische Gleichgewicht als das Ergebnis zweier in entgegengesetzter Richtung verlaufender Reaktionen, so lässt sich über die Reaktionskinetik der Oxydationsvorgänge folgendes aussagen:

Die Oxydationsprozesse lassen sich in „Primärreaktionen" zerlegen. Gleichgültig, ob ein Oxydationsvorgang unmessbar langsam, messbar oder unmessbar rasch verläuft, wird die Reduktion oder Oxydation der Primäroxydionen durch Akzeptoren, der Zerfall der Primäroxydionen in zwei äussere Stufen oder deren Überführung in komplexe oder undissoziierte Verbindungen ungleich rascher vor sich gehen, als die entgegengesetzten Primärreaktionen, zufolge deren sich die Primäroxydionen bilden.

Die Primäroxydation der Oxydationsstufen des Chlors, Mangans, Eisens und Chroms, die katalytische Wirkung der Verbindungen dieser Elemente, die gekoppelten und induzierten Reaktionen, sowie die Kinetik dieser Vorgänge wurden auf Grundlage der Primäroxydtheorie besprochen.

Wien, Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. techn. Hochschule, im Mai 1904. Autoreferat.

23. Skrabal, A. — *„Zur Kinetik der Permanganat-Oxalsäurereaktion."* ZS. f. anorg. Chemie, Bd. 42, p. 1—59, 1904.

Es wurde zunächst von einer von Harcourt und Esson untersuchten monomolekularen Reaktion ausgegangen und gezeigt, dass die beiden Forscher den Zerfall des Manganioxalats

$$[Mn(OH)_3 \cdot C_2O_4H_2] \longrightarrow Mn(OH)_2 + CO_2$$

gemessen haben.

Eine Erhöhung der Oxalsäurekonzentration sowie eine Verdünnung der gesamten Reaktionsmasse auf das Doppelte ergibt keine Veränderung der Geschwindigkeitskoëffizienten. Die Untersuchung der Einwirkung äquivalenter Mengen Manganisalz in Form von Phosphat und Azetat auf Oxalsäure führt zu keiner Reaktion höherer Ordnung. Aus beiden Tatsachen und aus dem Verhalten des Manganioxalats gegen verschiedene Säuren ergibt sich die Notwendigkeit der Zerlegung der obigen Gleichung in folgende Teilreaktionen:

$$[Mn(OH)_3 \cdot C_2O_4H_2] \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} \text{ (messbar)}$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4H_2 \longrightarrow Mn(OH)_2 + CO_2 \text{ (prakt. momentan).}$$

Nachdem die messbare Reaktion einem Gleichgewichte entspricht, so können die Koëffizienten erster Ordnung nur bei viel überschüssiger Oxalsäure konstant sein. Ferner darf das Manganisalz nur in Form eines einzigen Komplexes vorhanden sein.

Die Untersuchung der Reaktion $KMnO_4—C_2O_4H_2$ bei Abwesenheit von Manganosalz zeigt zunächst die geringe Geschwindigkeit der Oxalsäureoxydation durch Permanganat. Später tritt Bildung von Manganisalz und während derselben eine heftige, induzierte Oxydation der Oxalsäure ein. Gegen Ende verläuft der oben beschriebene monomolekulare Vorgang.

Als Ursache der Koppelung der induzierten Oxalsäureoxydation wurde die intermediäre Bildung von Manganiionen erkannt.

Der Umstand, dass Manganisalze unter den Bedingungen, welche für die elektrolytische Dissoziation günstig liegen, in Manganosalz und Mangan-

superoxyd zerfallen, machte es notwendig, die Einwirkung des letzteren auf Oxalsäure zu untersuchen. Es wurde gezeigt, dass sich MnO_2 gegenüber $C_2O_4H_2$ genau so verhält wie Permanganat.

Für die Reaktion $KMnO_4 — C_2O_4H_2$ kann demnach folgendes Schema aufgestellt werden:

Reaktion		Periode
$C_2O_4H_2 + KMnO_4 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + CO_2$ (messbar)		Inkubationsperiode.
$C_2O_4H_2 + Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn(OH)_2 + CO_2$ (prakt. momentan)		
$Mn(OH)_2 + KMnO_4 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ (weniger rasch)		Induktionsperiode.
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4H_2 \longrightarrow Mn(OH)_2 + CO_2$ (p. momentan)		
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4H_2 \longrightarrow [Mn(OH)_3 \cdot C_2O_4H_2]$ (p. momentan)		
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn(OH)_2 + Mn(OH)_4$ (p. momentan)		
$[Mn(OH)_3 \cdot C_2O_4H_2] \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ (messbar)	I	Endperiode.
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4H_2 \longrightarrow Mn(OH)_2 + CO_2$ (p. momentan)		
$Mn(OH)_2 + Mn(OH)_4 \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ (weniger rasch)	II	
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4H_2 \longrightarrow Mn(OH)_2 + CO_2$ (p. momentan)		

Bei Gegenwart von Manganosalz entfällt die Inkubationsperiode und die Menge der während der Induktionsperiode oxydierten Oxalsäure ist am geringsten. Bei geringer Wasserstoff- und grosser Oxalationenkonzentration verläuft die Endperiode nach I, im entgegengesetzten Falle mehr nach II.

Gegenüber Manganisalz, Mangansuperoxyd und Kaliumpermanganat verhalten sich die Halogenwasserstoffsäuren der Oxalsäure ganz analog.

Wien, Laboratorium für analyt. Chemie an der k. k. techn. Hochschule, im Juli 1904. Autoreferat.

24. Bredig, G. — *„Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Nachtrag.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 368, 1904.

Eine kurze, nachträgliche Bemerkung zu der Arbeit von Walton jr. (Ref. No. 933, Bd. I dieses Centralblattes). Rudolphi.

25. Brode, J. — *„Die Oxydation des Iodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen.“* ZS. f. phys. Chem., 49, p. 208 bis 216, 1904.

Verf. stellt seine Resultate wie folgt zusammen:

„Es ist der Beweis erbracht, dass die Geschwindigkeit der drei Reaktionen:

I. $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ (unter Iodionenkatalyse in neutraler Lösung),
II. $H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$ (in saurer Lösung),
III. $H_2O_2 + 2Na_2S_2O_3 + 2H^{\cdot} = 2H_2O + Na_2S_4O_6 + 2Na^{\cdot}$ (unter Iodionenkatalyse in verdünnter saurer Lösung)

derselben Geschwindigkeitsfunktion

$$\frac{dx}{dt} = kc_{H_2O_2}c_{J'},$$

folgt, und dass die Konstanten für Reaktion II und III untereinander gleich sind, während die der Reaktion I doppelt so gross ist. Diese Tatsache ist darauf zurückgeführt, dass bei allen drei Reaktionen die Geschwindigkeit ein und derselben Zwischenreaktion (wahrscheinlich $H_2O_2 + J' = H_2O + OJ'$) gemessen ist, und bei Reaktion I in der zweiten unmessbar rasch verlaufenden Zwischenreaktion das in der ersten Zwischenstufe gebildete Produkt mit einem Mol. H_2O_2 von neuem reagiert.

Es ist die Annahme ausgesprochen und begründet, dass sämtliche Reaktionen der Formel

$$\frac{dx}{dt} = kc_1c_2 \text{ (oder } kc^2)$$

folgen, und dass da, wo der Gesamtverlauf einer Reaktion dieser Formel nicht folgt, es sich um eine Superposition verschiedener Geschwindigkeiten handelt." G. Just.

26. **Armstrong,** E. F. and **Arup,** P. S. — „*Stereoisomeric glucoses and the hydrolysis of glucosidic acetates.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 1043 to 1049, 1904.

There is no doubt that Tanret's supposed third (β) modification of glucose is a mixture; his γ-form, which corresponds to the β-glucosides is more correctly called β-glucose.

Lippmann's objection (Chem. d. Zuckerarten, 3rd edition, p. 1692) to the view which regards glucose in solution as an equilibrium mixture is not sound; factors such as change of temperature, concentration etc. influence the proportions of the forms in equilibrium in solution, but the separated product will only vary in cases where the conditions of deposition are sufficiently varied.

It is not probable that Lowry's third form (Proc. Chem. Soc., 20, p. 108, 1904) is present in anything but very small proportions.

Experiments on the rate of hydrolysis of the pentacetates of α- and β-glucose and β-galactose (made in 33 % alcohol at 10°), confirm Kreman's observation that the two forms of glucose pentacetate are hydrolysed at equal rates. With the β-galactose derivative the change proceeds more rapidly. The value of K, calculated from the equation:

$$K = \frac{1}{(a-b)t} \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

where a and b are the concentrations respectively of the alkali and the acetate, x being the amount of alkali neutralised in successive intervals of time — is shown to decrease as the change proceeds.

The tetracetates of the isomeric α- and β-methylglucosides and galactosides, which were also studied, are hydrolysed with equal readiness, and the results indicate a uniform rate until the change is about three-fourths complete, where it proceeds more slowly.

The results obtained with sucrose octacetate point to no distinction between the behaviour of the acetyl groups in that substance and that of those in the glucoses from which it is derived. E. W. Lewis.

27. **Armstrong,** E. F. — „*Studies in Encyme Action. II. The Rate of the Change conditioned by Sucroclastic Enzymes and its bearing on the Law of Mass Action.*" Proc. Roy. Soc., 73, p. 500—516, 1904.

The author proposes to call enzymes which cause the hydrolysis of disaccharides, glucosides, starch &c., sucroclastic, glucosidoclastic, amyloclastic &c. respectively.

The paper deals with the rate of hydrolysis during the first part of the reaction, i. e. when the products of hydrolysis are present in relatively small proportions. The enzymes used were lactase and emulsin (which hydrolyse milk sugar), and maltase (which affects only maltose), and details of the preparation of clear solutions of these enzymes are given. Lactase exerts its maximum effect at about 35° C.; the experiments with lactase

and emulsin were made at 35—37°, those with maltase at about 30° C. The course of the reaction was followed by means of determinations of the cupric-reducing power of the solutions, made by Croft Hill's modification of Pavy's method. From the numbers thus obtained the values of the velority-constant of the first order were calculated.

When the amount of enzyme is relatively small equal amounts of sugar are changed in successive equal periods of time (in agreement with Adrian Brown's observations on invertase), until a certain fraction of the sugar has been hydrolysed, i. e. the value of K at first increases, but afterwards falls rapidly. With relatively large amounts of enzyme the amount hydrolysed is approximately proportional to the concentration of sugar so that K is constant; and the velocity of hydrolysis is proportional to the amount of enzyme present, if this is not too great. With very small quantities of lactase and emulsin the action ceased after a small amount of sugar had been hydrolysed — evidence in favour of the view that the products of hydrolysis are capable of combining with enzymes and thus removing them from the sphere of action. In general two periods may be distinguished in the course of the change — an earlier period during which the change is a linear function of the time; and a later period, during which the rate of change depends on the sugar concentration. The first period disappears when the amount of enzyme present is relatively considerable.

In view of E. Fischer's proof that a close relation exists between a compound, and the enzyme which alone affects it, it is probable that hydrolysis by enzymes involves the combination of the enzyme with the substance to be hydrolysed, as has been assumed by Horace Brown and Glendinning. The „active mass" of the sugar will thus be the fraction of the total sugar present which is combined with the enzyme. In an aqueous solution of a sugar and an enzyme there is probably competition between the enzyme and the water for the sugar molecules, which would result in the establishment of an equilibrium, on which however, the products of hydrolysis would probably have an effect. By a consideration of various cases differing in the concentration relations, it is shown that this theory is capable of interpreting the experimental results.

The observed decrease in the value of K during the last stage of the hydrolysis is accounted for by the action of the products of hydrolysis, which is to withdraw the enzyme from the sphere of action, and thus to change the reaction into one of the second order. This effect is not taken into account by Henri's formula, which however combines in a single expression both the linear and logarithmic periods.

The differences in the rate at which hydrolysis is effected by different enzymes are due to

a) specific differences in the enzymes,
b) differences in the configuration of the substance hydrolysed and
c) differences in the stability of the substance hydrolysed.

But since it is necessary in most cases to use a different enzyme for each sugar, a just comparision between the enzymes is very difficult.

T. S. Moore.

28. **Armstrong,** E. F. — „*Studies on Enzyme Action. III. The Influence of the Products of Change on the Rate of Change conditioned by Sucroclastic Enzymes.*" Proc. Roy. Soc., 73, p. 516—526, 1904.

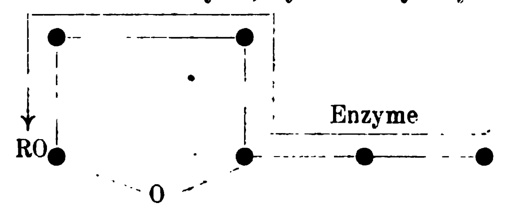
The experiments show that the presence of the hexoses produced on the hydrolysis of an hexoside by the proper enzyme, hinders the hydrolysis and more over that the hindering effect is due entirely or mainly to one particular hexose in each case. From his own and E. Fischer's observations the author has compiled the following table.

Enzyme	Corresponding hydrolyte	Effect of hexose on rate of change		
		Glucose	Galactose	Fructose
Lactase . .	β Galactosides (i. e., milk sugar, β-alkyl galactosides	No influence	Retards	No influence
Emulsin . .	β Glucosides (i. e., most natural glucosides, β alkyl glucosides) β Galactosides	Retards considerably	Retards slightly	No influence
Maltase . .	α Glucosides (i. e., maltose, α alkyl glucosides) α Galactosides	Retards considerably	Retards slightly	No influence
Invertase .	Fructosides (i. e., cane sugar, raffinose, gentianose, manneotetrose)	No influence	—	Retards

The author regards these results as evidence that the enzyme combines with the hexose which hinders its action in a peculiarly intimate manner, and is thereby with drawn from the sphere of action.

It is pointed out that glucose, mannose and fructose which are fermented readily and with equal ease, are represented by formulae which are all reducible to the same enol-formula. But it is necessary to attribute a γ-oxide formula to glucose and its derivatives, as shown in the diagram.

The mode of attack of the enzyme, by which hydrolysis (the replace-



ment of R by H) is effected, is represented as shown.

For since each hexose can give two stereoisomeric glucosides (e. g. α- and β-methyl glucosides) which differ only in the fact that the RO group and an atom of hydrogen are attached to a carbon atom in different relative positions, and yet require different enzymes for their hydrolysis, it appears that a slight shifting of the one radical in space is sufficient to

throw the enzyme out of action. Thus there is reason to believe that the union between the enzyme and the molecule of hydrolyte is not an attachment at one point, but rather that the enzyme becomes attached along the line of carbon atoms. Experiments carried out on the hindering effect exerted by certain hexosides confirm this view. T. S. Moore.

29. **Armstrong,** E. F. and **Caldwell,** R. J. — *„Studies on Enzyme Action. IV. — The Sucroclastic Action of Acids as contrasted with that of Enzymes.“* Proc. Roy. Soc., 73, 526—537, 1904.

The investigation deals with the inversion of milk sugar, concerning which little is known. On account of the slowness of the action, the experiments were carried out at 60° C; and since the change of specific rotation shown by solutions of milk sugar on hydrolysis, is small, strong solutions were used — usually 18 per cent of sugar. The acids used were hydrochloric and sulphuric acids.

It was found that the reaction in general follows the logarithmic law (reaction of first order) but that in somewhat concentrated solutions there is a marked tendency for „reversion“ to take place so that the course of change in the later stages of hydrolysis departs from this law.

The velocity of inversion of milk sugar (like that of maltose) by N/2 hydrochloric acid at 60° C is comparatively small, the values of the velocity-constants being for milk sugar 3,53, for maltose 4,49 and for cane sugar 4378,0. In this connection it is worthy of note that maltose and milk sugar are closely related in structure, one half of the molecule in each case still showing the properties of glucose, while cane sugar has none of the properties of either glucose or fructose. The value of K for milk sugar is found to increase with the concentration of sugar, and for N/2 HCl the equation $K = 2,27 \ (1 + 0,03 \ p)$, where p is the concentration in grammes per 100 cc. is found to hold. The influence of change of concentration on rate of hydrolysis in the case of milk sugar is about twice as great as that in the case of cane sugar.

The products of change accelerate the hydrolysis, instead of retarding it, as with enzymes, but they exert no selective influence; moreover about the same effect in produced by the addition of equal weights of glucose, of galactose or of milk sugar or even of the equivalent quantity of a neutral salt.

From determinations of K at 74° C ($K = 25,05$) and at 99° C ($K = 334,2$) it is seen that there in an increase in its value of about 14 per cent per degree. Addition of N/2 KCl has a considerably greater accelerating influence at 74° than at 60°. Since maltose ($K = 4,49$) and milk sugar ($K = 3,53$) are hydrolysed at similar rates, and the temperature co-efficients are different in the two cases there should be a temperature (calculated to be 77°) at which the hydrolysis of maltose and milk sugar occurs at the same rate.

Although the difference in the rates of inversion by enzymes and by acids is enormous (25 per cent hydrolysis in a 5 per cent solution of sugar at 35° produced in about on hour by a lactase extract, or in about 5 weeks by 2 N · HCl) the author considers both the cases from the same point of view (See preceding abstract). Thus an „active system“ is formed by the combination of part of the sugar with part of the acid and an equilibrium between water, sugar and acid is arrived at. Only the active system is concerned in the hydrolysis. Since the concentration of acid in

the above experiments was always large it was not to be expected that the linear period would be observed. But when N/100 acid was used the amount of sugar hydrolysed in the first stages was a linear function of the time.

The difference in the behavions of enzymes and acids is to be altributed mainly or wholly

1. to the greater affinity of the enzymes for the carbohydrates and
2. to the different behaviour towards water of the enzymes (colloids) and the acids (crystalloids). T. S. Moore.

30. **Ipatiew,** W. — *„Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. VIII. Mitteilung.“* Chem. Ber., 37, p. 2961—2985, 1904.

Der Verf. hatte es sich zur Aufgabe gestellt, die Wirkung von Katalysatoren unter hohen Drucken zu untersuchen, um zu sehen, ob die Wirkungsweise der Katalysatoren bei diesen Verhältnissen keine Änderung, wie zu erwarten, erleidet und so über das Wesen der Katalysatoren überhaupt Aufschluss zu erhalten.

Die Versuche wurden in einem Apparate durchgeführt, der ein Arbeiten bei einem Druck von 400 Atm. und einer Temperatur bis 625 ⁰ gestattete. Er besteht aus einem Schmiedestahlrohr vom Inhalt 250—275 cm, das durch einen Deckel mit Ventil und Manometer mittelst einer Dichtung aus einer Rotkupferscheibe luftdicht verschlossen ist. Die Erhitzung des Apparates, der mit je 40 g der zu untersuchenden Substanz beschickt wurde, erfolgte mittelst eines elektrischen Ofens.

Zur Untersuchung wurden verschiedene Alkohole bei Temperaturen von über 450 ⁰ verwendet, also höher als deren kritische Temperaturen.

Würde keine Zersetzung eintreten, so müsste die Dampfdrucksteigerung mit der Temperatur nach

$$p = p_0 \ (1 + \alpha t)$$

vor sich gehen. Nun tritt aber Zersetzung ein, zum Dampfdruck des unzersetzten Alkohols tritt noch der der Zersetzungsprodukte.

Bei einer bestimmten Temperatur jedoch kann man die Druckzunahme mit der Zeit, proportional der Zersetzungsgeschwindigkeit setzen.

Aus der Verschiedenheit der Zersetzungsgeschwindigkeit bei Gegenwart des Katalysators und bei Ausschluss desselben dürften sich Anhaltspunkte über das Wesen der Katalysatoren ergeben.

Den Zersetzungsgang einer Reihe organischer Verbindungen mit der Zeit stellte der Verf. in Kurven dar und es ergab sich, dass zum Vergleich sich am besten die maximale Druckzuwachsbeschleunigung $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max.}$ eignet. Ihr Produkt mit der Zeit stellt eine Konstante dar:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max} = \text{konst.} = R,$$

die bei Alkoholen von Katalysator zu Katalysator sich ändert. Sie ist z. B. für Eisen doppelt so gross als für Tonerde.

Im speziellen fand der Verf., dass mit höheren Drucken die katalytische Wirkung des Eisens abnimmt. Mit der Steigerung des Druckes ändert sich auch die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte, sie werden paraffinreicher. Kupfer wirkt im Vergleich zu Eisen ungleich schwächer.

Ferner ergab sich, dass die Konstante der Zersetzung bei primären Alkoholen (800 kg/Min.) etwa doppelt so gross ist als bei sekundären und tertiären Alkoholen.

Der Verf. erklärt dies so, dass die primären Alkohole in Aldehyd und Wasserstoff zerfallen. Aldehyd zerfällt seinerseits sehr rasch, so dass man es eigentlich mit der Druckzunahme, die durch zwei chemische Prozesse hervorgerufen wird, zu tun hat.

Die Zersetzungprodukte der sekundären und tertiären Alkohole hingegen, Ketone und Grenzkohlenwasserstoffe, sind, wie eigens angestellte Versuche ergeben hatten, bedeutend beständiger als Azetaldehyd.

Die vom Verf. beobachtete Anreicherung von Grenzkohlenwasserstoffen in den Zersetzungsprodukten bei Anwendung hoher Drucke dürfte eine neue Stütze der Englerschen Theorie über den Ursprung der Naphta sein.

R. Kremann.

31. Ipatiew, W. — *„Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. (IX. Mitteilung.)“* Chem. Ber., 37, p. 2986—3005, 1904.

Frühere Versuche des Verfs. bei gewöhnlichen Drucken hatten gezeigt, dass beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch ein mit Tonerde beschicktes Rohr Zersetzung in Äthylenkohlenwasserstoffe und Wasser eintritt. Als nun der Verf. diese Versuche mit Äthylalkohol unter hohem Druck wiederholte, zeigte sich, dass neben Äthylen auch noch Äthyläther entstanden war.

Es wirkt der hohe Druck hemmend auf die katalytische Zersetzung von Alkohol und es kann sich ein intermediäres Produkt der „wasserentziehenden Wirkung der Tonerde“, der Äther bilden:

$$2\,C_2H_5OH - H_2O \rightleftarrows (C_2H_5)_2O.$$

Es zeigte sich, dass diese Reaktion allen primären und sekundären Alkoholen eigen ist und zu den umkehrbaren Reaktionen gehört; denn Versuche, bei denen Äthyläther in Gegenwart von Wasser und Tonerde unter gleichen Versuchsbedingungen erhitzt würden, ergaben Zerlegung in Alkohol neben Kohlenwasserstoffen.

Der Verf. untersuchte nun die Zersetzung einer Reihe von Alkoholen und findet, dass das Produkt aus der Druckzuwachsbeschleunigung in die Zeit

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max.} \cdot T = k$$

konstant ist, bei den meisten primären Alkoholen 400 kg/Min. bei Temperaturen von 400°. Bei dieser Temperatur findet fast ausschliesslich Zerlegung von 2 Molekülen Alkohol in Ester und Wasser statt. Es ist also die Konstante k und damit die Energiemenge, die Tonerde als Katalysator in diesem Falle transformiert, etwa halb so gross als diejenige, die der Zersetzung von Alkohol in Wasserstoff und Aldehyd (vergl. vorsteh. Ref.) entspricht.

Die sekundären Alkohole werden gleichfalls unter den angegebenen Bedingungen in Äther und Wasser gespalten, während die tertiären Alkohole direkt und schon bei niedrigeren Temperaturen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Wasser zerfallen. In beiden Fällen sind die zur Zersetzung erforderlichen Energiemengen bedeutend geringer und die Konstante hat einen kleineren Wert, als es bei der Zersetzung der primären Alkohole der Fall ist.

R. Kremann.

32. Armstrong, H. E. — *„The Retardation of Combustion by Oxygen.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 86—89, 1904.

Dixon has shown that CO, rather than CO_2 is the initial product of combustion of carbon and its gaseous compounds, and that water plays an all-important part in the combustion of the monoxide, while oxygen in many cases is the most effective diluent. The author here endeavours to paint a consistent picture of the mechanism of combustion based on Dixon's views, and on recent researches of Bone, Wheeler, and Stockings.

Hydrocarbons initially merely undergo hydroxylation, of which the first product may easily escape observation. Soon, thermoschisms begin to take place, for example:—

$$CH_2(OH)_2 \longrightarrow CH_2O + OH_2 \longrightarrow CO + H_2 + OH_2.$$

The more complex hydrocarbons are largely resolved into simpler thermoschists prior to oxidation.

$$C_6H_{14} \longrightarrow C_3H_8 + C_3H_6;\ C_3H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2.$$

In explosions such thermoschisms probably play an all-important part.

The author regards the introduction of the oxygen into the hydrocarbon molecule as electrolytic in character, conducting water being its immediate source, and the oxygen molecule acting as depolariser. The water molecules would contribute hydroxyl rather than oxygen.

In the formation of CO_2 from the CO, the latter is probably first converted into formic acid. This explains why so much water is required for the explosive wave to attain its greatest velocity. When the proportion of steam is increased beyond a certain point, a gradual retardation was observed by Dixon, due to a variety of causes, including the tendency of steam to hold back the oxygen. It is to this that retardation caused by oxygen is due, and is especially noteworthy in the case of electrolytic gas. When the latter is exploded there will be a deficiency of oxygen, owing to its conversion into hydrogen peroxide, and when excess of oxygen is present the water, which is the effective catalyst, will be more or less held back. Hydrogen, on the other hand, promotes the combustion of electrolytic gas, as it diminishes the proportion of active oxygen present, and thus promotes dissociation of the peroxide. Recent experiments show that oxygen has a retarding action even at 300 ° C.

F. S. Spiers.

33. Plzák, Fr. und **Hušek,** B. — „*Die Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 47, p. 733—739, 1904.

Aus den Sitzungsberichten der böhmischen Akademie in Prag, siehe Ref. No. 29 (Bd. I, p. 13). Rudolphi.

34. Arrhenius, Svante et **Madsen,** Thorvald. — „*Toxines et Antitoxines. Le poison diphthérique.*" Centrbl. f. Bakt., XXXVI (Heft 5), p. 612—624, und XXXVII, p. 1—11, 1904.

Auf Grund der ausführlich angeführten Versuche halten Verff. entgegen Ehrlich (cf. Bd. I, Ref. 1056) aufrecht, dass die Neutralisation des Diphtheriegiftes durch sein Antitoxin innerhalb der Versuchsfehler dem Guldberg-Waageschen Gesetz folgt; die Dissoziationskonstante K schwankt in den beobachteten Fällen von 0,004 bis 0,03.

Wahrscheinlich erfolgt die Abschwächung eines Giftes durch Altern nach dem Gesetz für monomolekulare Reaktionen, nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Fällen sehr verschieden. Bei einer solchen Abschwächung findet keine messbare Abnahme des Antitoxinbindungsvermögens und keine Veränderung der Dissoziationskonstante statt.

Das einheitliche Diphtheriegift verwandelt sich nach obigem Gesetze langsam in einen atoxischen Körper „Toxoid". Diphtheriegift und Toxoid reagieren in äquivalenten Mengen mit gleichen Mengen Antitoxin unter Bildung je zweier neuen Moleküle, denen Verff. die Namen Titoxin, Toxinan (vom Toxin stammend) und Toxoidan (vom Toxoid stammend) geben, nach folgendem Schema:

Toxin + Antitoxin = Toxinan + Titoxin,
Toxoid + Antitoxin = Toxoidan + Titoxin.

Die Gleichgewichtskonstante für beide Reaktionen, des Toxins einerseits und des Toxoids andererseits, mit dem Antitoxin ist die gleiche.

Anwesenheit von Prototoxoiden und Toxonen nehmen Verff. nicht an.

(Serumtherapeut. Inst. d. Dänischen Staates.) H. Aron.

35. **Neisser,** Max. — *„Kritische Bemerkungen zur Arrheniusschen Agglutininverteilungsformel."* Centrbl. f. Bakt., XXXVI (5. Heft), p. 671 bis 676, 1904.

Da die angewandte Methodik unzureichend ist und die benutzten Zahlen (Eisenberg-Volk) nicht eindeutig sind, so ist die Aufstellung der Arrheniusschen Formel (cf. Bd. I, Ref. 1063) nicht gerechtfertigt und für die Erklärung des Agglutinationsphänomens bedeutungslos.

(Inst. f. exper. Therapie, Frankfurt a. M.) H. Aron.

Elektrochemie.

36. **Billitzer,** Jean. — *„Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. I. Versuche mit Tropfelektroden."* ZS. f. physik. Chem., 48, p. 513—541, 1904.

„II. Die doppelte Umkehr des Lippmannschen Phänomens." Ibid., p. 542 bis 548.

Bereits vom Verf. nach den Sitzungsber. der Wiener Akad. referiert, Ref. No. 937 u. 938, Bd. I. Rudolphi.

37. **Plotnikow,** W. A. — *„Das elektrische Leitvermögen der Lösungen in Brom."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 220—236, 1904.

Siehe das Referat des Autors über die Publikation im Journ. d. russ. physik.-chem. Ges., Seite 113, Bd. I dieses Centralblattes. Rudolphi.

38. **Schapire,** Bernhard. — *„Beitrag zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser-Äthyl-Alkoholgemischen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 513—541, 1904.

Eine Fortsetzung der Arbeit von W. A. Roth, ebenda 42, p. 209 ff., 1902.

Der Verf. misst mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 $^0/_0$ die elektrischen Leitvermögen von $^1/_{30}$—$^1/_{900}$ normalen Lösungen von NaCl in 7,99, 16,18, 20,35, 24,57 und 32,24 $^0/_0$igen Äthylalkohol und von gleich konzentrierten KCl-Lösungen in 16,28, 24,65 und 33,27 $^0/_0$igen Alkohol. Die Konzentration des Alkohols wird durch genaue Dichtebestimmungen bei zwei Temperaturen nach Mendelejeff, die der Salze durch genaue Titration bezw. quantitative Verdünnung in ausgewogenen Kolben festgestellt.

Die elektrischen Messungen werden in zwei Kohlrausch'schen Widerstandsgefässen, deren Kapazität mit $^1/_{100}$ n KCl-Lösung bestimmt wird, bei 17, 18 und 19 ^{0} ausgeführt. Das Leitvermögen des Lösungsmittels

$$(0{,}5 - 1{,}9 \times 10^{-6}),$$

höchstens 1,8 $^0/_0$ vom Wert der zu bestimmenden Grösse, wird abgezogen.

Von den untersuchten NaCl-Lösungen sind früher (Eisenstein, Diss., Berlin, 1902) die Überführungszahlen bei 18° bestimmt worden; dieselben sind von der $^1/_{60}$ normalen Lösung an konstant und betragen für das Na im Mittel in 8,01 % Alkohol 0,401, in 16,23 % 0,413, in 20,41 % 0,417, in 33,10 % 0,426 (in Wasser 0,396). Die Zahlen sind also, entgegen früheren Annahmen, vom Alkoholgehalt stark abhängig.

Das molekulare Leitvermögen der Salze fällt in allen Verdünnungen mit steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels, aber bei grösseren Zusätzen nicht dem Alkoholgehalt proportional, vielmehr sinkt die prozentuale Abnahme mit steigendem Alkoholgehalt. Man kann die Änderung des molekularen Leitvermögens mit der Konzentration η am besten nach der Kohlrauschschen Formel

$$\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda^p} = c\sqrt{\eta}$$

darstellen. Mit steigendem Alkoholgehalt sinkt p beim NaCl langsam, bis es beim 25 %igen Alkohol sein Minimum erreicht und dann wieder steigt. c verhält sich umgekehrt. Beim KCl tritt das Umgekehrte ein, p steigt ziemlich stark, hat beim 25 %igen Alkohol ein Maximum und sinkt wieder. c sinkt erst und steigt dann. Das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ sinkt mit wachsender Verdünnung; da es auch in den verdünntesten Lösungen nicht konstant ist, muss man schliessen, dass der Alkoholzusatz sowohl die Ionenbeweglichkeiten wie den Dissoziationsgrad beeinflusst. Der Dissoziationsgrad kann nicht sicher bestimmt werden, nur das Produkt Ionenkonzentration $\times$ Beweglichkeit, das Verf. für jede untersuchte Lösung angibt. Die Temperaturkoeffizienten, zwischen 17 und 19° bestimmt, steigen mit wachsender Verdünnung langsam, mit wachsendem Alkoholgehalt stark an, beim KCl etwas stärker als beim NaCl.

Ist Δ die Abnahme der Beweglichkeit, p der Volumprozentgehalt an Alkohol, so gilt die, auf Grund einfacher, nicht streng gültiger Annahmen von Wakeman aufgestellte Beziehung $\frac{\Delta}{p(100-p)}$ genau.

Die von Arrhenius aufgestellte Gleichung

$$\Lambda_{Alk.} = \Lambda_{H_2O}\left(1 - \frac{\alpha}{2}p\right)^2$$

gilt nur bis $p = 10$. Weder nach van't Hoff, noch nach Rudolphi, noch nach Ostwald erhält man Dissoziations-„Konstanten"; die nach Rudolphi berechneten Zahlen weisen die beste Konstanz auf; bei der Berechnung nach Ostwald nehmen die „Konstanten" in dem Intervall

$$V = 30 - 900$$

häufig auf $^1/_6$—$^1/_8$ des Anfangswertes ab.

II. chem. Inst. d. Univ. Berlin. (Eing. 22. Oktober 1904.)

W. A. Roth, Berlin.

39. **Bernini**, A. — „*Über den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Kaliums.*" Physik. ZS., 5, p. 406—410, 1904.

Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der kürzlich besprochenen über die Leitfähigkeit des Natriums. Der Verf. behält dieselbe Versuchsanordnung bei und legt wie dort grossen Wert auf reines Material und möglichste Beseitigung aller leicht auftretenden Hohlräume im Innern der das Kalium enthaltenden Kapillaren. Es ergibt sich, dass auch das Kalium ein guter Leiter der Elektrizität ist; seine Leitfähigkeit nimmt innerhalb

des untersuchten Temperaturbereichs 0—130° ab proportional mit dem Wachsen der Temperatur. Dabei ist der Temperaturkoëffizient für den flüssigen Aggregatzustand grösser als für den festen. Beim Wechseln des Aggregatzustandes (62,04°) tritt die Widerstandsänderung mit einem plötzlichen Sprung ein, und zwar im Verhältnis von 1 : 1,392, welches sonach nur unbedeutend grösser ist, als bei Natrium. Die Abhängigkeit des Widerstandes r von der Temperatur, der Widerstand bei 0° als Einheit genommen, ist folgende:

t	r
0°	1,00000
20°	1,11620
40°	1,23240
60°	1,34860
62,04 (fest)	1,36045
62,04 (flüss.)	1,89453
80°	2,11393
100°	2,27408
130°	2,51419

Die Resultate Matthiessens stimmen mit den hier gefundenen in keiner Weise überein, insbesondere findet dieser keine plötzliche Widerstandsänderung, wie sie schon durch das Verhalten des Natriums vermutet werden konnte. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass Matthiessen kein reines Metall zur Verfügung hatte. A. Becker.

40. **Traube,** W. und **Biltz,** A. — *„Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd.“* Chem. Ber., 37, p. 3130—3138, 1904.

Die Überführung kleinerer Mengen Ammoniak in salpetrigsaures Ammon gelingt beim Behandeln von Ammoniakflüssigkeit mit Luft bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferhydroxyd, wie Schönbein, Loew u. a. beobachteten. Es war anzunehmen, dass die Oxydation des Ammoniaks schneller und ausgiebiger erreicht werden könnte durch Verwendung von elektrolytischem Sauerstoff bei Gegenwart von Kupferhydroxyd als Sauerstoffüberträger. Diese Annahme wurde bestätigt: während bei der Elektrolyse alkalischer, ammoniakhaltiger Flüssigkeiten an der Anode keine irgendwie erheblichen Mengen von Nitrit entstehen, wurde bei Gegenwart von Kupferhydroxyd fast der gesamte an der Anode auftretende Sauerstoff zur Überführung des Ammoniaks in Nitrit verbraucht.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Zur Aufnahme der Anodenflüssigkeit (Gemisch von 20 %iger Natronlauge und 10 %iger, ca. 0,9 % $Cu(OH)_2$ enthaltender Ammoniaklösung) diente ein geeignetes Batterieglas, das während des Versuches in Eiswasser stand. Die Kathodenflüssigkeit (20 %ige Natronlauge) befand sich in einer Tonzelle. Als Elektroden dienten vorzugsweise Eisenbleche, gelegentlich auch Platinbleche. Stromstärke: 5—15 Ampere; D_A: 5 Ampere auf 100 qcm. Die Menge des durch Oxydation gebildeten Nitrits entsprach einer Stromausbeute von 75—90 %. Der Gehalt der Lösung an Nitrit steigt ziemlich gleichmässig bis zu etwa 7 % an, worauf er wieder abnimmt und schliesslich ganz verschwindet. Dies beruht auf der weiterhin erfolgenden Oxydation des Nitrits

zu Nitrat, die zwar quantitativ, aber mit geringerer Stromausbeute verläuft. Lösungen mit mehr als 7 % Nitrit wurden erhalten durch veränderte Zusammensetzung der Anodenflüssigkeit usw. Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt. Autoreferat (Traube).

41. v. Lepel, F. — „*Zur Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Flammenausbeute bei Teilung der Flammenbahn.*" Chem. Ber., 37, p. 3470—3477, 1904.

Der Verf. benutzte anlässlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Metalle auf den Flammenbogen, zwei parallel geschaltete Entladungsröhren, durch die der Strom mittelst eines rotierenden Verteilers geleitet wurde. Die Säureausbeute ist in diesem Fall die doppelte, während Anwendung von drei und mehreren Entladungsröhren die Ausbeute wieder herabdrückt. Von den zur Verteilung verwendeten Unterbrechern erwies sich der Wagner-Unterbrecher geeigneter als der Wehnelt-Unterbrecher.

Angewendet wurden rotierende Anoden.

Durch Anwendung dieser und Teilung der Flammenbahn wird die Ausbeute an Säure beträchtlich gesteigert. R. Kremann.

42. Tafel, J. und **Friedrichs,** O. — „*Elektrolytische Reduktion von Karbonsäuren und Karbonsäureestern in schwefelsaurer Lösung.*" Chem. Ber., 37, p. 3187—3191, 1904.

Die Verff. beobachteten, dass Oxalsäure bei der elektrolytischen Reduktion 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und in Glyoxylsäure übergeht, während die Homologen der Oxalsäure (Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure) nicht reduziert werden.

Benztraubensäure wird zwar rasch zu Milchsäure reduziert, die Karboxylgruppe jedoch bleibt intakt.

Essigester, Cyanessigester und Phenylessigester werden nicht reduziert, während Oxal-, Malonsäure-, Acetessig-, Benzoësäure- und Phtalsäureester unter gleichen Bedingungen kräftig reduziert werden.

Acetessigester nimmt pro 1 Molekül 6 Atome Wasserstoff, Oxal- und Benzoylessigester jedoch deren nur 2 auf.

Es scheint also eine zweite Karboxäthylgruppe Reduzierbarkeit zu verleihen.

Benzoësäureäthyl- und -methylester nehmen 4 Atome Wasserstoff auf und geben die entsprechenden Äther des Benzylalkohols.

R. Kremann.

43. Jones, Harry C. and **Getman,** F. H. — „*Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 385—455, 1904.

The present investigation is a continuation of work along this line, that has been in progress in this laboratory for four or five years. The authors have studied the freezing-points, conductivity, refractivity and densities of a number of solutions of different concentrations of each of the following substances: Lithium bromide and iodide, sodium bromide and iodide, potassium bromide and iodide; calcium chloride, bromide, iodide and nitrate; strontium bromide, iodide and nitrate; barium bromide and iodide; magnesium chloride, bromide, nitrate and sulphate; zinc chloride, nitrate and sulphate; cadmium nitrate and sulphate; aluminium chloride and nitrate; chromium nitrate, ferric chloride and nitrate and sulphuric acid.

Nearly all of these substances gave abnormally great depressions of the freezing-point of water, and many of them showed depressions that were several times as great at that calculated from their dissociation.

It was shown that these results are strictly in accord with Jones' theory of the existence of hydrates in concentrated aqueous solutions of electrolytes.

As evidence for this theory a large number of relations between water of crystallization and lowerings of freezing-point were pointed out. It was shown, in general, that those substances that crystallize without water give the smallest freezing-point depressions; those that crystallize with two molecules of water show larger depressions; those with four molecules of water of crystallization produce still larger lowerings of the freezing-point; the salts with six molecules of water give several times the freezing-point lowering that would be calculated from their dissociation, while the greatest lowering are produced by salts with eight and nine molecules of water of crystallization.

This is exactly what would be expected if hydrates existed in such solutions. Those substances that crystallize with the largest amounts of water, would be the substances that in solution would combine with the largest numbers of molecules of water, forming hydrates. This relation is regarded as strong evidence for the existence of hydrates in concentrated aqueous solutions of electrolytes.

Johns Hopkins Univ., Chem. Lab. (Eing. 3. Nov. 1904.)

Author (H. C. Jones).

Photochemie einschl. Photographie.

44. Sachs, F. und **Hilpert,** S. — *„Chemische Lichtwirkungen."* Chem. Ber., 37, p. 3425—3431, 1904.

Nach den Untersuchungen der Verff. scheint es eine allgemeine Regel zu sein, dass aromatische Verbindungen, die in o-Stellung zu einer CH-Gruppe eine Nitrogruppe enthalten, lichtempfindlich sind und unter dem Einfluss des Lichtes sich in Nitrosoverbindungen umlagern, wobei das eine disponible Sauerstoffatom sich an die CH-Gruppe anlagert.

R. Kremann.

45. de Watteville, C. — *„On Flame Spectra."* Proc. Roy. Soc., 74, p. 84—86, 1904.

Some years ago M. Gouy discovered that many new lines belonging to the metal in solution were emitted from the inner blue cone of a flame, if the spray from saline solutions was injected into the gas to he burnt. This is an extension of M. Gouy's work, by means of photography, to the ultra-violet portion of the flame and to the mapping of feebly-visible lines. The apparatus used was a modified form of Gouy's (see Ann. de Chim. et de Phys., 18, p. 1879).

As a rule in the cases of metals not in the iron group, the lines found in these flame spectra are those which are strongest in the arc spectra, although sometimes the more intense arc lines are absent, and the less intense present, but none of the characteristic lines of the spark spectra are ever seen in the flame spectra, unless the former are oscillatory, in which case there is a marked resemblance. There is however a most striking similarity to the oscillatory spark spectra of iron, nickel and cobalt in the region between 4300 and 2700 Ångström units. It is probable that this similarity is entirely a question of temperature. F. S. Spiers.

46. Schniederjost, J. — *„Das Spektrum der Stickstoffflamme.“* Physik. ZS., 5, p. 390, 1904.

Der Verf. hat das Spektrum der beim Verbrennen des Luftstickstoffs im Wechselstrombogen sich bildenden Stickstoffflamme mit einem grossen Quarzspektrographen photographiert, um festzustellen, ob hierbei die dritte Gruppe aus dem positiven Bandenspektrum der Luft erscheint, die in der Geisslerröhre nicht entsteht bei Gegenwart von reinem Stickstoff, sondern nur dann, wenn dem Stickstoff geringe Spuren von Sauerstoff zugesetzt werden. Es findet sich, dass die gesuchte Gruppe auftritt neben der zweiten Gruppe der positiven Luftbanden und den ziemlich kräftigen Wasserdampfbanden. A. Becker.

47. Kauffmann, H. — *„Über Fluoreszenz. Über das Ringsystem des Benzols. IV. Mitteilung.“* Chem. Ber., 37, p. 2941—2946, 1904.

Der Verf. hat eine Reihe von Untersuchungen angestellt, die den Zweck haben sollen, den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Konstitution zu erforschen und berichtet über nachfolgende Ergebnisse:

1. Stoffe mit blauvioletter Fluoreszenz in Alkohol oder Eisessig, den verschiedensten Körperklassen angehörig, zeigen auch mit Teslaströmen durchleuchtet, Luminiszenz der gleichen Farbe.
2. Es muss der Zustand des Benzolringes der gleiche sein in den Fällen, wo die violettblaue Fluoreszenz und die gleichgefärbte Luminiszenz auftreten, zumal beide Phänomene durch Substituenten in der gleichen Weise beeinflusst werden. Die Änderung des Aggregatzustandes kann kaum eine Rolle spielen, da die Benzolderivate in den verschiedensten Aggregatzuständen gleiche Absorptionspektren zeigen.
3. Von den bei den Luminiszenzerscheinungen zu berücksichtigenden Phänomenen der Emission und der Absorption ist das erstere, bei Fluoreszenz und Tesla-Luminiszenz das gleiche und hat in beiden Fällen seinen Grund im Zustande des Benzolringes als solchem. Der Grund der Absorption dagegen ist im Benzolring selbst zu suchen. Es gibt Stoffe, die wohl Tesla-Luminiszenz und nicht Fluoreszenz zeigen. Letztere kann durch Einführung einer Karbäthoxylgruppe in Orthostellung hervorgerufen werden.
4. Tesla-Luminiszenz zeigende Stoffe befinden sich nach dem Verf. im Dewarschen Zustande. Es ergab sich nun, dass es die parallelen Doppelbindungen und nicht die Parabindung ist, die violette Emission hervorrufen.
5. Ebenso wie es Stoffe mit grüngelber Fluoreszenz gibt, gibt es auch solche mit Tesla-Luminiszenz dieser Farbe. Allgemeine Ergebnisse zeigten sich bisher in diesen letzteren Fällen noch nicht.

R. Kremann.

48. Kehrmann, F. — *„Über Fluoreszenz.“* Chem. Ber., 37, p. 3581 bis 3583, 1904.

Im Hinblick auf die Untersuchungen von Kauffmann und Beisswenger bemerkt der Verf., dass auch er vor einiger Zeit den Wechsel der Fluoreszenz gewisser Verbindungen mit dem Lösungsmittel beobachtet habe.

Er habe gefunden, dass die Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes von dem Molekularberechnungsvermögen

$$m \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2\,d}$$

des Lösungsmittels in der Art abhängt, dass sie sich in dem Masse verkleinert, als sich letzteres vergrössert. R. Kremann.

49. **Blaas,** J. und **Czermak,** P. — „*Über auffallende, durch die photographische Platte erkennbare Erscheinungen.*" Physik. ZS., 5, p. 363 bis 368, 1904.

Die Verf. finden, dass zahlreiche Substanzen, wie besonders Papier, Holz, Stroh, Schellack, Seide usw. die photographische Platte nach kurzer Expositionszeit schwärzen, wenn sie vorher einige Stunden lang kräftiger Sonnenstrahlung ausgesetzt werden. Werden diese Stoffe vor oder nach der Bestrahlung mit Tinte beschrieben, so fehlt die Beeinflussung der photographischen Platte an den beschriebenen Stellen, so dass die Schrift hell auf dunklem Grunde auf der Platte erscheint. Wenn das erregende Licht durch farbige Gläser filtriert wird, so zeigen sich jene Stellen am kräftigsten „photechisch" wirksam, über welchen Gläser lagen, die blaues und violettes Licht durchlassen; starke Erwärmung aber zerstört die Wirkung. Diese merkwürdige Eigenschaft besitzt in hervorragendem Masse auch blankes oder amalgamiertes Zink, das vorteilhaft mit einer dünnen Glycerinschicht bedeckt und mit einem Pulver, am besten Russ, überzogen wird.

Alle diese Präparate senden eine diffuse Strahlung aus, welche dem Gebiete des blauen Endes des Spektrums angehört, an spiegelnden Flächen reflektiert, aber von den dünnsten Metallblättchen, Quarz, Glimmer usw. nicht durchgelassen wird. Die Untersuchung hat ergeben, dass an den bestrahlten Oberflächen eine Okklusion von Ozon nachweisbar ist, so dass es nahe liegt, die beobachteten Erscheinungen auf die Wirkung dieses Ozons zurückzuführen. A. Becker.

Chemie.

50. **Ramsay,** Sir William und **Soddy,** Frederik. — „*Weitere Versuche über die Bildung von Helium aus Radium.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 682—696 und Physikal. ZS., 5, p. 349—356, 1904.

Diese Arbeit ist bereits nach den Proc. Roy. Soc., 73, p. 340—358 referiert. Siehe Ref. No. 1556, Bd. I. Rudolphi.

51. **Strutt,** R. J. — „*The formation of polonium from radium.*" Nature, 70, p. 627, 1904.

Sulphuretted hydrogen was passed through a solution containing cupric chloride and some radium salt of low activity, and the resulting active sulphide dissolved in nitric acid. A plate of bismuth immersed in the solution thus obtained was found to become intensely active, giving α-rays only; and the general behaviour of the radiation seemed to show that it was due to polonium. The author regards this experiment as affording evidence that polonium may be produced from radium.

T. S. Moore.

52. **Crookes,** Sir W. — „*On the Action of Radium Emanations on Diamond.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 47—49, 1902.

When diamonds are exposed to the impact of cathode rays they become covered with a black coating of graphitic carbon. A similar action was found to be caused by exposure to radium. The diamond was placed in contact with radium bromide for 75 days, and it then showed an appreciable darkening. The dull surface colour — caused by the β-rays — could be removed by heating in HNO_3 and $KClO_3$ for 10 days, but the

colour of the stone had permanently changed from yellow to pale blue-green. The author thinks this latter effect, which is caused by emanations that a piece of paper will stop, a secondary one, due to the prolonged intense phosphorescence. F. S. Spiers.

53. **Dewar,** Sir J. — „*The Separation of the most Volatile Gases from Air with Liquefaction.*“ Proc. Roy. Soc., 74, p. 127—131, 1904.

This is a preliminary note on the application of the methods described in the above Paper to the selective absorption of the most volatile gases from air. Gases such as oxygen, nitrogen and carbonic oxide are easily absorbed in the charcoal at the temperature of liquid air. Hydrogen is absorbed less easily, with helium these was very slight absorption, with neon somewhat more. The residual gases were examined spectroscopically; a complete spectroscopic study is reserved for the future. The same method can, of course, be applied to the gaseous products from minerals containing helium, &c., and to the radium products of a similar kind. The Bath gas has been examined in this way.

Further experiments will be made on charcoal cooled in liquid hydrogen.

F. S. Spiers.

54. **Moissan,** H. und **Hoffmann,** M. R. — „*Über ein neues Molybdänkarbid: MoC.*“ Chem. Ber., 37, p. 3324—3327, 1904.

Während Moissan vor einiger Zeit durch Erhitzen von Molybdändioxyd und Kohle im elektrischen Ofen im Molybdänkarbid Mo_2C erhalten hatte, beobachteten die Verf. gelegentlich der Untersuchung von Molybdänlegierungen, dass beim Erhitzen von geschmolzenem Molybdän mit Kohle und Aluminium im elektrischen Ofen ein Molybdänkarbid MoC sich bildet.

R. Kremann.

55. **Guillet,** L. — „*Constitution et propriétés des aciers au tungstène.*“ C. R., t. 139, p. 519—521, 1904.

Les aciers au tungstène se divisent en deux groupes:

1. Les aciers perlitiques qui ont des propriétés analogues à celles des aciers au carbone, mais qui ont une charge de rupture d'autant plus élevèe qu'ils renferment plus de tungstène; ils sont atteints par la trempe dans le même sens que les aciers au carbone, mais avec une plus grande intensité.
2. Les aciers à carbure double, qui ont des propriétés à peu près indépendantes de la teneur en tungstène et dont la fragilité est constante, qu'elle que soit leur teneur en carbone.

La trempe les transforme en aciers martensitiques, mais, si la teneur en tungstène est assez élevée, une partie du carbure ne reste pas dissoute. Certains de ces aciers prennent la trempe à l'air. C. Marie.

56. **Jaeger,** F. M. — „*Über die Existenzdauer der Kristallsymmetrie bei Substitution von isomorphen, stellungsisomeren Derivaten der Benzolreihe.*“ Versl. kon. Ac. v. Wet., Amsterdam, 13, p. 112—121, 1904/5.

Tijmstra.

57. **Bowack,** D. A. and **Lapworth,** A. — „*Derivatives of menthyl cyanoacetate.*“ Trans. Chem. Soc., 85, p. 42—46, 1904.

Optically active derivatives of cyanoacetic acid were prepared with a view to determining whether they exhibited any measurable mutarotation, and to obtain further evidence as to the existence of the enolic form in the free esters of cyanoacetic and similar acids.

The results were negative in the case of menthyl cyanoacetate itself, even in presence of acids, and also in the cases of the azo-derivatives prepared. The rotatory power of the monobromo-derivative in benzene, however, altered somewhat rapidly from

$$[\alpha]_D - 23{,}42^0 \text{ to } [\alpha]_D - 32{,}96^0.$$

E. W. Lewis.

58. **Hann**, A. C. O. and **Lapworth**, A. — „*Optically active esters of β-ketonic and β-aldehydic acids. Part IV. Condensation of aldehydes with menthyl acetoacetate.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 46—56, 1904.

The authors find that, contrary to general belief, tertiary bases, if of sufficient strength, are capable of bringing about the condensation of alkyl acetoacetates with aldehydes, and explain the effect of the base as being to reduce the concentration of hydrogen ions and thus increase that of the negative ions of the acidic acetoacetic esters. This is precisely similar to the effect of bases in facilitating the attainment of equilibrium between the isodynamic forms of a substance.

The assumption of the formation of intermediate compounds with the base thus becomes unnecessary.

The low rotatory powers of the mono-alkylidene derivatives of β-ketonic esters are not satisfactorily accounted for by the formulae usually ascribed to them. For example benzylideneacetoacetate

$$CHPh : CAc \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19},$$

has $[M]_D = - 32{,}80^0$, whereas menthyl crotonate

$$CHPh : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$$

— of which it is apparently the acetyl derivative — has $[M]_D = - 203{,}1^0$.

E. W. Lewis.

59. **Johnston**, J. — „*Über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure.*" Chem. Ber., 37, p. 3625—3627, 1904.

In Hinsicht auf den Streit zwischen v. Zawidzki und Hantzsch teilt der Verf. gleichfalls seine Meinungen über die amphotere Natur der Kakodylsäure mit.

Er zeigt, dass bei Verwendung von gutem Leitfähigkeitswasser ($K = 0{,}65 \times 10^{-6}$ bei 18°), das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nicht zutrifft. Die Ostwaldsche Konstante steigt um zwei Drittel ihres ursprünglichen Wertes.

Walker hat (ZS. f. phys. Chem., 36, p. 546, 1901) eine Theorie der amphoteren Elektrolyte aufgestellt, nach der die Konzentrationen der einzelnen Ionen sich nach den Gleichungen:

$$H^{\cdot} = \sqrt{\frac{k_w + k_a [H \cdot X \cdot OH]}{1 + \frac{k_b}{k_w} [H \cdot X \cdot OH]}}$$

$$OH' = \frac{k_w}{H^{\cdot}}$$

$$XH^{\cdot} = \frac{k_b}{k_w} \cdot [H^{\cdot}] \cdot [H \cdot X \cdot OH]$$

$$[XOH'] = \frac{k_a [H \cdot X \cdot OH]}{[H^{\cdot}]}$$

ergeben, wenn $H \cdot X \cdot OH$ der amphotere Elektrolyt, k_a seine Säurekonstante, k_b seine Basenkonstante und k_w die Dissoziationskonstante des Wassers bedeutet. Berechnet man nach diesen Walkerschen Gleichungen die Leitfähigkeit der Kakodylsäure bei verschiedenen Verdünnungen, so findet eine

schöne Übereinstimmung mit den durch das Experiment gefundenen Werten statt. Der Verf. bringt hiermit einen neuen Beleg für die Walkersche Theorie bei. R. Kremann.

60. **Vanino,** L. und **Hartel,** F. — *„Über neue Bildungsweisen kolloidaler Lösungen und das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat."* Chem. Ber., 37, p. 3620–3623, 1904.

Die Verff. teilen mit, dass sich der zur Gattung der Ascomyceten gehörende Pilz Aspergillus oryzae, der auf Reiskörnern zu züchten ist, ganz vorzüglich zur Herstellung haltbarer kolloidaler Metalllösungen eignet.

Ebenso gelingt es durch Eingiessen einer alkoholischen Phosphorlösung z. B. in eine Goldchloridlösung eine haltbare kolloidale Goldlösung zu erhalten.

Vanino hatte vor einigen Jahren gezeigt, dass man durch Schütteln mit Baryumsulfat entscheiden könne, ob die Farbe einer Flüssigkeit von einer gelösten oder einer suspendierten Substanz herrühre, da letztere durch das Baryumsulfat mechanisch sedimentiert wird.

Untersuchungen der Verff., verschiedene Kolloidlösungen, wie solche von As_2S_3, Sb_2S_3, CoS, Ag_2S, Ag, Cu_2S betreffend, ergaben, dass man dieselben durch Schütteln mit Baryumsulfat ihres festen Anteiles berauben kann, wodurch eine weitere Stütze für die Anschauung beigebracht wird, dass die Kolloidlösungen als Suspensionen aufzufassen sind.

R. Kremann.

61. **Engler,** C. — *„Über Aktivierung des Sauerstoffs. X. Mitteilung. Ein letzter Beitrag zur Antoxydation der Cerosalze."* Chem. Ber., 37, p. 3268—3273, 1904.

Der Verf. zeigt, dass man durch Absorption von Kohlensäure höhere Werte der Sauerstoffabsorption bei der Oxydation von Cerosalzen in alkalischer Lösung erhalten kann, als der Wirklichkeit entspricht.

Hierdurch erklärten sich die höheren Absorptionswerte Baurs und die Ansicht des Verf., dass bei der Oxydation von Cerosalzen auf 2 Atome Cer ein Molekül Sauerstoff aufgenommen werde, erfährt so eine neuerliche Stütze gegenüber den Baurschen Absorptionswerten, nach denen auf zwei Atome Cer bis zu drei Atome Sauerstoff aufgenommen werden können. Der Verf. — und mit ihm der Ref. — hofft hierdurch die sich langhinziehende Streitfrage erledigt zu sehen. R. Kremann.

62. **Engler,** C. und **Broniatowski,** H. — *„Über Aktivierung des Sauerstoffs. XI. Mitteilung. Die Autoxydation des Thiophenols."* Chem. Ber., 37, p. 3274—3276, 1904.

Die Verff. finden, dass bei der Autoxydation von Thiophenol in alkoholammoniakalischer Lösung der Sauerstoff molekular, und zwar auf 4 Moleküle Thiophenol 1 Molekül Sauerstoff aufgenommen wird. Es gelang den Verff. auch die intermediäre Bildung von Hydroperoxyd nachzuweisen.

R. Kremann.

Bücherbesprechungen.

63. **Nernst,** W. und **Schönflies,** A. — *„Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften."* Vierte, verbesserte Aufl. XII u. 370 S. Mit 69 Fig. München u. Berlin, R. Oldenbourg, 1904. Preis geh. 11 Mk.

Nicht allzu häufig kann das Erscheinen eines neuen Buches als besonders zeitgemäss begrüsst werden. Dies war aber ohne Zweifel der

Fall, als im Jahre 1895 die erste Auflage des vorliegenden Buches erschien. Besonders viele Chemiker vermissten damals das Vorhandensein eines Buches sehr, das wie dieses nicht nur die für naturwissenschaftliche Rechnungen wichtigsten Kapitel der Infinitesimalrechnung in knapper Form bot, sondern vor allem durch fortwährende Anwendung der mathematischen Lehrsätze auf naturwissenschaftliche Probleme dem Verständnis ungemein entgegen kam. Und mit um so grösserer Freude wurde diese Einführung bei ihrem ersten Erscheinen begrüsst, da sich zwei so hervorragende Fachgelehrte ihrer Bearbeitung unterzogen hatten. Es wird daher niemand Wunder nehmen, dass das Buch jetzt bereits in vierter Auflage erschienen ist.

Jetzt ist es auch in weiteren Kreisen so bekannt, dass es sich erübrigt, über Inhalt und Anordnung nähere Einzelheiten anzugeben. Es sei daher nur erwähnt, dass die erste Auflage leider nicht wenige Druckfehler aufwies, dass aber dieser Übelstand schon bei der Herausgabe der zweiten Auflage beseitigt worden ist. Die zweite wie die weiteren Auflagen sind durch eine Anzahl Zusätze weiter ausgestaltet worden, ohne aber in Plan und Anlage durchgreifende Änderungen erfahren zu haben. Wer aber nur im Besitz der ersten Auflage ist, für den würde sich die Anschaffung dieser neuesten Auflage sehr empfehlen, ist doch allein der Umfang des Buches dem damaligen gegenüber um etwa 60 Seiten gewachsen.

Rudolphi.

64. **Lehfeldt,** R. A. and **Moore,** T. S. — *„Electro-Chemistry.“* Part I, p. 268. Longmans, Green & Co., 39 Paternoster Row, London, 1904, Price 5/— net.

This forms the second volume that has so far appeared of the new series of Text Books of Physical Chemistry that is being issued under the general direction of Sir W. Ramsay, and we may say at once that it is fully equal to the high standard of general excellency set by its predecessor Dr. Findlay's „Phase Rule“.

The book is divided into three Chapters: Chapter I deals with the mechanism of conduction in electrolytes and discusses Faraday's Laws, the migration of ions, conductivity, dissociation, and the law of dilution. Chapter III treats on the theory of chemi-electromotive force and includes sections on electrode potential, the effect of concentration, polarisation, and thermodynamic theory, and ending up with a very useful account of methods of measurement, in which perhaps the opening pages of the book — on voltameters — might have found a more fitting place than where they are at present situated. The second Chapter which discusses the relation of chemical constitution to conductivity, is somewhat in the nature of an interpolation and has been written by Mr. T. S. Moore. The Preface suggests that those who are not interested in pure chemistry may omit this chapter without detriment to the continuity of the book, but we hope that not many readers will find it necessary to do so, because it is very well written and is quite an admirable and very necessary summary of the great amount of work that has been donc on this subject, chiefly by Ostwald and his pupils.

The parts of the book for which Dr. Lehfeldt is responsible are on the whole written so-as to be clearly intelligible to the average student. This is particularly the case with the descriptive and experimental portions, for instance the important § 3 on Phenomena at the Electrodes is particular lucid and well-written; but it strikes us that in dealing with the

more purely theoretical questions, for example in the section on the Gibbs-Helmholtz equation, the author often takes too much for granted quite to satisfy the earnest student. The freer use of mathematics would have been one way of meeting this charge, but students would be well advised to read the promised volume on Thermodynamics — which is the very basis of the whole of the exact side of physical chemistry — before tackling the Electro-Chemistry, and then perhaps most of their difficulties will disappear. On p. 16 a wrong impression is likely to be conveyed to the beginner as the author does not make it quite clear that it is only in gases under very low pressure that the negative carrier is the election; in other cases of the discharge of electricity through gases, the electron and the corresponding positive charge form only the nuclei of the clusters of molecules that constitute the ions. We wish Dr. Lehfeldt had been tempted to devote a little more space than he has to the consideration of the application of the fascinating electron theory to problems of electrolysis.

Part II of this work is to be devoted to the principal applications of the general theory to primary and secondary cells, electrolysis, and the solution of chemical problems; we feel sure that all who have read this first part will await with much interest the appearance of the second volume.

F. S. Spiers.

65. **Lehmann**, Dr. O., Prof. d. Physik a. d. techn. Hochsch. zu Karlsruhe. — *„Dr. J. Fricks Physikalische Technik."* Siebente, vollkommen umgearbeitete und stark vermehrte Auflage. In zwei Bänden. Erster Band, Erste Abt. XXIII u. 630 S. Mit 2003 Abbild. u. einem Bildnis des Verf. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1904. Preis geh. 16 Mk.

Seit Erscheinen der sechsten Auflage sind 14 Jahre verflossen. Wie viele Verbesserungen in den Einrichtungen unserer physikalischen Institute und im Bau wissenschaftlicher Apparate der andauernde Aufschwung der Technik, speziell der Elektrotechnik in diesem Zeitraum mit sich gebracht hat, weiss jeder. Dem entsprechend ist das Material, das eine vollständige Anleitung zu Experimentalvorträgen sowie zur Selbstherstellung einfacher Demonstrationsapparate zu bewältigen hat, ausserordentlich gewachsen. Das aber gleichwohl der Herausgeber mit Erfolg bestrebt gewesen ist, möglichst vollständig zu sein, zeigt sich durchweg. Es liegt hiermit eine vollkommen umgearbeitete, viel umfassendere Neuauflage vor. Während der erste Band der sechsten Auflage 725 S. umfasste, von denen 132 auf den ersten Teil desselben entfielen, weist der vorliegende erste Teil der neuen Auflage allein 680 S. bei beträchtlich grösserem Format auf.

Dieser erste Teil behandelt die Räume eines physikalischen Instituts und deren bauliche Einrichtung und gibt eine Anleitung zum Gebrauch dieser Einrichtungen. Nach einleitenden Bemerkungen „über physikalische Demonstrationen und das Institutsgebäude" bringt das zweite Kapitel auf 237 Seiten eine eingehende Beschreibung des grossen Auditoriums, das dritte eine solche des Vorbereitungszimmers und kleinen Auditoriums. Die Kapitel 4 und 5 behandeln die Sammlungs- und Verwaltungsräume und die Räume für Mechaniker und Diener.

Das Buch ist in so umfassendem Massstabe angelegt, dass es in praktischen Fragen ein Ratgeber zu werden verspricht, in dem man in grossen wie in kleinen Fragen nicht vergeblich nach Antwort suchen wird, kurz, ein für den experimentellen Physiker unentbehrliches Handbuch.

Rudolphi.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. Januar 1905. No. 2.

Physik.

66. **Schaum,** K. — *„Zur Definition der Radioaktivität.“* ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 213—217, 1904.

Dem Verf. scheint es erwünscht, eine einheitliche Definition des Begriffes „Radioaktivität“ zu schaffen; zunächst soll nachdem Verf. die Bezeichnung „radioaktiv“ nur auf Systeme angewandt werden, welche Ionen (Elektronen oder Gasionen) aussenden; ferner scheint dem Verf. der Begriff „Radioaktivität“ nicht nur bei Stoffen, bei denen eine atomistische (von der Temperatur unabhängige) Umwandlung wahrscheinlich ist, sondern der grossen Analogie wegen auch z. B. auf den Zerfall des Ozons (F. Richarz und R. Schenck) und anderer endothermer Systeme anwendbar.

Marburg, Universität. (Eing. 18. Oktober 1904.) Autoreferat.

67. **Kaufmann,** W. — *„Bemerkungen zur Absorption und Diffusion der Kathodenstrahlen.“* Ann. d. Phys. (4), 13, p. 836—839, 1904.

Verf. wendet sich in der Notiz gegen eine etwas allgemein gehaltene Bemerkung Lenards über eine Definition der Absorption der Kathodenstrahlen von Kaufmann; Verf. erklärt, dass seine Annahme, dass die Diffusion der Kathodenstrahlen gleichmässig nach allen Seiten erfolge, zunächst nur zur Erleichterung der Korrektionsbetrachtungen gemacht und ohne Einfluss auf seine Messungsresultate sei. Des weiteren geht er näher auf die Definition des Absorptions- bezw. Diffusionskoeffizienten der Kathodenstrahlen ein, unter Vergleichung seiner und Lenardscher Messungen.

W. Kösters.

68. **Wesendonck,** K. v. — *„Einige Bemerkungen über Entladungen in Vakuumröhren mit nur einer Elektrode.“* Ann. d. Phys. (4), 13, p. 205—210.

Verf. hat das folgende von Magnus entdeckte Phänomen untersucht. Verbindet man die eine Elektrode einer einpoligen Vakuumröhre mit dem isolierten Pole eines Induktors, dessen anderer zur Erde abgeleitet ist, so zeigt sich an der Elektrode der Vakuumröhre negatives Glimmlicht, gleichgültig, ob die Elektrode Anode oder Kathode des Öffnungsstromes ist. Selbst einmalige nur positive Ladung der Elektrode ruft an ihr Kathodenlicht hervor. Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass das negative Licht von einer Rückströmung von der Glaswand herrührt, welche äusserst schnell auf die Ladung folgt, so dass sie mit dem Drehspiegel von ihr nicht getrennt werden konnte.

W. Kösters.

69. **Chauveau,** A. B. — *„Sur la déperdition de l'électricité dans l'air au voisinage de sources thermales.“* C. R., t. 139, p. 531—533, 1904.

Mesures effectuées au moyen de l'appareil de MM. Elster et Geitel sur une source appartenant à la station thermale de Cauterets. C. Marie.

70. **Simpson,** G. C. — *„Über die Ursache des normalen atmosphärischen Potentialgefälles und der negativen Erdladung.“* Physik. ZS. 5, p. 325—326, 1904.

Die von Prof. Ebert aufgestellte Theorie zur Erklärung des permanenten elektrischen Feldes in den unteren Bereichen der Erdatmosphäre führt die Erscheinung zurück auf Ionenabsorption aus der starkionisierten Luft des Erdbodens während ihres Durchgangs durch den Boden nach der Atmosphäre. Demgegenüber hebt der Verf. hervor, dass die von der Theorie angenommenen Voraussetzungen, nämlich, dass stark ionisierte Luft rascher durch den Boden ausströmt als zur Entfernung aller Ionen nötig ist, in Wirklichkeit nicht erfüllt sind, da zunächst nur eine schwache Ionisation der Luft im Innern der Erdkanäle anzunehmen ist und da die Strömungsgeschwindigkeit, die von Barometerschwankungen hervorgerufen wird, so klein ist, dass nicht nur alle negativen, sondern auch alle positiven Ionen im Boden absorbiert werden und die Luft elektrisch neutral heraustritt. Besondere Schwierigkeiten stehen auch der Theorie entgegen bei der Erklärung des elektrischen Feldes über dem Ozean, wo keine Abtrennung von Ionen an der Wasseroberfläche stattfinden kann.

A. Becker.

71. Stark, J. — *„Versuche über die Ionisierung durch den Stoss positiver Ionen."* Ber. d. D. Physik. Ges., 2, p. 104—120, 1904.

Um positive Ionen von kleiner Geschwindigkeit zu erzeugen, benutzt Verf. eine glühende Anode, die er einer kalten Kathode gegenüberstellt. Setzt man voraus, dass an der kalten Kathode keine negativen Ionen frei werden, so bewegen sich in dem Gase so lange nur positive Ionen, als diese nicht durch ihren Stoss neutrale Atome ionisieren und so negative Ionen erzeugen. Bezeichnet i die Stromstärke, v die Elektrodenspannung, so muss sich der Eintritt der Ionisierung durch Ionenstoss durch eine Vergrösserung von di/dv kundgeben. An den i,v-Kurven, die der Verf. aufgenommen hat, zeigt sich oberhalb 320 Volt eine solche Vergrösserung von di/dv; der Punkt rückt mit sinkendem Gasdruck nach kleineren Werten der Elektrodenspannung, sowie er aber den Wert von 320 Volt erreicht hat, bleibt er auf diesem Werte stehen; dieser Wert war gleich dem normalem Kathodenfall für die untersuchten Verhältnisse (Kupferkathode und Kohlenanode in sauerstoffhaltigem Stickstoff). Die kinetische Energie der positiven Ionen muß also oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes liegen, wenn sie durch ihren Stoss ionisieren sollen. Dieser Schwellenwert ist gleich dem normalen Kathodenfall des Glimmstromes in dem betreffenden Gase gegen das betr. Metall als Kathode.

Des weiteren stellt der Verf. Untersuchungen über den positiven und negativen Spitzenstrom an, das Hauptresultat ist: der Spannungsabfall an der Anode des positiven Spitzenstromes sinkt mit abnehmendem Gasdruck. Sowie er den Wert von 440 Volt in Luft erreicht hat, bleibt er auf diesem Werte unabhängig von Stromstärke und Gasdruck stehen; dieser Wert wird als normaler Kathodenfall des positiven Spitzenstromes bezeichnet.

W. Kösters.

72. Starke, H. — *„Über die Elektrizitätsleitung in der Flamme."* Ber. d. D. Physik. Ges., 2, p. 33—43, 1904.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit einer Polemik gegen E. Marx, welche sich um die Frage dreht, ob bei innerer Flammenleitung die Temperatur der Anode auf Stromstärke und Potentialverlauf Einfluss hat. Der Verf. verneint diese Frage. Das Experiment, aus dem der Einfluss der Temperatur der Anode gefolgert wird, besteht darin, dass ein Teil des sonst an der Kathode befindlichen Gefälles an die Anode rückt, so wie diese aus der Flamme entfernt wird, so dass sie nur noch schwach rot

glüht. Verf. erklärt dies Experiment als mit unreinen Versuchsbedingungen behaftet, da durch das Entfernen der Anode aus dem Flammeninnern ganz andere Verhältnisse geschaffen werden, und führt selber Versuche und Überlegungen an, welche die gegenteilige Auffassung beweisen sollen.

In dem zweiten Teile legt der Verf. eigene neue Anschauungen über die Natur der Flammenleitung dar. Er verwirft die Theorie von J. J. Thomson, welche annimmt, dass Ionisierung nur an der Elektrodenoberfläche eintritt, da ja der ganze Charakter der Flammenleitung unabhängig von Natur und Zustand der Elektroden ist und nimmt an, dass die Ionenerzeugung im ganzen Flammeninnern zustande kommt. Sogleich nach Anlegen der Potentialdifferenz bewirkt die grosse Geschwindigkeit der negativen Teilchen, dass fast das ganze Gefälle an die Kathode rückt. Der Sättigungszustand befindet sich so nur mehr an der Kathode. im ganzen übrigen Raum ist die Dichte der langsam sich bewegenden Ionen gross und es können Rekombinationen eintreten. Mit diesen Annahmen werden alle Erscheinungen der Flammenleitung verträglich. W. Kösters.

73. **Marx,** Erich. — „*Über die Elektrizitätsleitung in der Flamme.*" Ber. d. D. Physik. Ges., 2, p. 121—126, 1904.

Die Arbeit enthält die Antwort auf die Ausführungen Starkes (Ber. d. D. Physik. Ges., 2, p. 33—43, 1904; Ref.-No. 72). Verf. hält an der Ansicht fest, dass i (r, t) = f (t) ist (i = Stromstärke, r = Elektrodenentfernung, t = Temperatur). Starke behaupte, i (r, t) sei nicht f (t), trotzdem er das Experiment, welches diesen Satz beweise, für richtig halte. Verf. ist ferner gegenüber Starke der Ansicht, dass sowohl Volum- wie Oberflächendissoziation stattfinde, und zwar nur gleichzeitig. Auf die grosse Menge der Einzelheiten dieser Polemik einzugehen, ist an dieser Stelle nicht möglich. W. Kösters.

74. **Salomonsen,** C. J. et **Dreyer,** G. — „*Des coloration par les rayons de Becquerel (application à la Cristallographie; détermination colorimétrique de la radioactivité).*" C. R., t. 139, p. 533—535, 1904.

L'exposition de plaques de quartz aux radiations du radium a permis de constater grâce aux colorations prises des lignes régulièrement réparties et prouvant l'existence d'une structure zonée due à l'accroissement successif du cristal. L'exposition au radium révèle ainsi pour le quartz, des phénomènes cristallographiques soustraits jusqu'à présent à l'observation.

L'action constatée sur certains verres particulièrement sensibles permettra peut-être par une étude spéciale, d'arriver à une mesure absolue de la radioactivité, mesure basée sur la coloration prise par un verre déterminé en un temps connu. C. Marie.

75. **Schenk,** R. und **Mihr,** F. — „*Über das Leuchten der Sidotschen Blende unter dem Einfluss des Ozons.*" Chem. Ber., 37, p. 3464 bis 3467, 1904.

Als charakteristisch für die Anwesenheit von α-Strahlen, welche radioaktive Stoffe aussenden, gilt das Scintillieren der Sidotschen Blende.

Die Verff. zeigen, dass Ozon die Sidotsche Blende nicht nur zum Leuchten, sondern auch zum Scintillieren bringt. Überhaupt scheinen alle die Blende zum homogenen Leuchten bringende Faktoren auch das Scintillieren anzuregen.

Es ist deshalb die Sidotsche Blende mit grosser Vorsicht als Reagens auf radioaktive Stoffe zu benutzen. R. Kremann.

76. Siedentopf, H. — „*Über die physikalischen Prinzipien der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen.*“ Sep.-Abdr. a. Berl. Klin. Wochenschrift, 1904, 7 S.

Ultramikroskopisch sind Teilchen, welche unterhalb der Auflösbarkeitsgrenze der Mikroskopobjektive (etwa $^1/_4$ μ im weissen Lichte) liegen. Sind sie so klein, dass sie sich noch nicht einmal sichtbar machen lassen, so sind sie amikroskopisch, andernfalls submikroskopisch. Wird ein submikroskopisches Teilchen beleuchtet, so verhält es sich wie ein selbstleuchtender Körper und entsendet nach allen Richtungen Lichtstrahlen, deren Polarisationszustand und Intensität mit der Richtung veränderlich sind. Die Intensität ist in der Ebene senkrecht zum auffallenden Lichtstrahl etwa halb so gross, wie in der Richtung des auffallenden Strahles selbst. Aus den abgebeugten Strahlen greift man irgend einen Kegel heraus, fasst ihn durch ein Linsensystem zusammen und erhält dadurch als Bild des leuchtenden Teilchens ein von mehr oder weniger deutlichen Beugungsringen umgebenes Beugungsscheibchen. Es ist um so kleiner, je kürzer die Wellenlänge des abgebeugten Lichtes und je grösser die Apertur des Linsensystems sind. In der praktischen Ausführung ist für die Einrichtung zur Untersuchung ultramikroskopischer Teilchen in Flüssigkeiten der Kegel senkrecht zur Achse der beleuchtenden Strahlen gewählt worden. Die Anordnung der Beleuchtung ist derart, dass durch die Abbildung eines horizontalen Präzisionsspaltes in der Flüssigkeit auf optischem Wege ein Dünnschnitt von $2-4$ μ Dicke hergestellt wird.

Im Gegensatz zu dieser orthogonalen Anordnung der Achsen der beleuchtenden und der zur Beobachtung dienenden Strahlen sind diese Achsen koaxial bei der Einrichtung zur Untersuchung ultramikroskopischer Objekte zwischen Objektträger und Deckglas. Hier wird die Frontlinse des Beobachtungsobjektives bis zu einem gewissen Durchmesser abgeschliffen und die entstandene Planfläche schwarz lackiert. Die mit geringer Apertur einfallenden, beleuchtenden Strahlen treffen nach dem Durchgange durch das Präparat auf diese Lackschicht und werden dort absorbiert. Hierdurch sind die Nachteile der früheren Dunkelfeldbeleuchtung erfolgreich vermieden. und dabei bleibt das Objektiv für die Beobachtung gewöhnlicher Präparate im diffusen Lichte brauchbar.

Eine zweite koaxiale Anordnung, bei welcher die beleuchtenden Strahlen aussen und die zur Beobachtung dienenden innen verlaufen, ist mittelst eines plankonvexen Parabelkörpers aus Glas, dessen zentraler Teil zweckmässig abgeblendet wird, realisierbar.

Die Grenze der Sichtbarmachung der Teile ist durch die spezifische Intensität der Lichtquelle bedingt. Sie scheint jetzt bei etwa 0,004 μ zu liegen. Ehlers.

77. Martiny, E. — „*Wirkung magnetischer Querkräfte auf einen Gleichstromlichtbogen mit gradliniger Strombahn.*“ Inaug.-Diss., Rostock, 58 p., 1904, im Auszug: Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch., VI, p. 199—208, 1904.

Der Verf. gibt zunächst in einer längeren geschichtlichen Einleitung eine ausführliche Übersicht über die seit 1820 veröffentlichten Arbeiten, welche das Verhalten des elektrischen Lichtbogens im magnetischen Felde behandeln, unter gleichzeitigem Hinweis auf einige irrtümliche, gleichwohl durch Jahrzehnte beibehaltene Ansichten (Rotation des Lichtbogens, Anziehung und Abstossung des Lichtbogens durch den Magneten). Da Zahlen-

werte für den Zusammenhang zwischen der Feldstärke einerseits und den elektrischen und mechanischen Veränderungen andererseits nicht vorlagen, jedoch für andere Versuche erwünscht wären, so wurde deren Ermittelung — zunächst nur für eine enge Auswahl der zahlreichen überhaupt möglichen Fälle — unternommen. Dazu wurde ein Gleichstromlichtbogen zwischen senkrecht über einander stehenden Kohlen in ein die Strombahn rechtwinklig durchsetzendes Magnetfeld gebracht und der Betrag der elektrischen Veränderungen sowohl wie der Formänderungen des Lichtbogens bei verschiedenen Spannungen und Stromstärken und unter Anwendung verschiedener Kohlenarten gemessen. Die Ergebnisse sind in mehreren Tabellen und Schaubildern wiedergegeben.

(Eing. 18. Nov. 1904.) Autoreferat.

Stöchiometrie.

78. Parsons, Ch. L. — *„Revision des Atomgewichtes von Beryllium."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 400—422, 1904.

Die meisten älteren Atomgewichtsbestimmungen des Berylliums beruhen auf Analysen des Sulfates. Dies ist aber für den genannten Zweck wenig geeignet, weil die Hydrate sich nicht von ganz konstanter Zusammensetzung erhalten lassen, wie besondere Versuche zeigen. Auch das Chlorid lässt sich für Atomgewichtsbestimmungen nicht verwenden, weil es zu hygroskopisch ist. Recht geeignet erschienen jedoch die wasserfreien Verbindungen Berylliumazetylazetonat und basisches Berylliumazetat, die in neuerer Zeit dargestellt wurden. Als Ausgangsmaterial für die Atomgewichtsbestimmung diente z. T. Beryll von Grafton N. H., z. T. Berylliumhydrat von Kahlbaum. Ersterer wurde mit Natriumkaliumkarbonat aufgeschlossen und nach den üblichen Methoden von SiO_2, Fe, Al befreit. Die eigentliche Reinigungsoperation bestand darin, dass Hydrat in Ammonkarbonat gelöst und sodann wieder durch Erhitzen als basisches Karbonat gefällt wurde. Diese Reinigung wurde natürlich mehrfach wiederholt. Sie fand auch auf das Kahlbaumsche Berylliumhydrat Anwendung Bei der Behandlung der Ammonkarbonatlösung mit Ammonsulfid wurde ein schwarzer Niederschlag erhalten, der neben Eisen Zink enthielt, das hiermit zum ersten Male im Beryll nachgewiesen ist.

Berylliumazetylazetonat wurde aus basischem Berylliumkarbonat und Azetylazeton bereitet, mehrfach aus absolutem Alkohol umkristallisiert, sodann bei niedriger Temperatur sublimiert. Seine Eigenschaften werden genau beschrieben. $d\ 20/4 = 2{,}9640$.

Basisches Berylliumazetat (Urbain & Lacombe, C. R., 133, 874) wurde mehrfach aus Eisessig umkristallisiert und sublimiert. $d = 1{,}362$. Zur Analyse wurden beide Verbindungen durch Salpetersäure vorsichtig zerstört und das nach starkem Glühen verbleibende Oxyd gewogen. Aus den Analysen des Azetylazetonates ergab sich $Be = 9{,}113 \pm 0{,}0059$ ($O = 16{,}000$); aus den Analysen des basischen Azetates folgte $Be = 9{,}113 \pm 0{,}0033$, so dass das Atomgewicht des Berylliums zu setzen wäre $Be = 9{,}113 \pm 0{,}0043$.

Koppel.

79. Debierne, A. — *„Sur l'actinium."* C. R., t. 139, p. 538—540, 1904.

L'examen du corps successivement nommé par M. Giesel Emaniumkörper et puis Emanium montre que ce corps possède toutes les propriétés de l'actinium et qu'il y a lieu par suite de les considérer comme une même substance.

Par un nombre de fractionnement considérable des terres rares extraites de la pechblende M. Urbain a réussi à concentrer l'activité sur le néodyme et le samarium. Ces fractionnements ont porté sur les acétates doubles de manganèse et des terres rares. C. Marie.

80. Martin, Geoffrey. — *„On a method of representing the properties of elements graphically by means of characteristic surfaces."* (Preliminary Note.) Chem. News., 90, p. 175—177, 1904.

Since the way in which an element reacts depends on the forces with which it attracts other atomic species, the chemical (as well as to a large extent the physical) properties of an element could be deduced from the values of these forces.

A geometrical surface representing the relative magnitudes of the affinities of an element may therefore be called the „characteristic surface" of the element; such a surface may be obtained as follows.

Let the elements be set out with reference to two axes OX and OY, in a horizontal plane, the group numbers of the elements in the Periodic table being plotted along OX and the series numbers along OY. The elements are thus represented by a system of points e. g. the point $x = 1$, $y = 2$ represents Li.

Suppose now we take any particular element A, whose characteristic surface is required, and raise from each point representing an element a perpendicular of a length proportional to the attractive force which A exerts on the element represented by the point, and then draw a surface through the points thus obtained, this surface will be an „affinity surface" for the element A. For each element there will be a number of affinity surfaces corresponding to different states of valency, and the collection of affinity surfaces for each element in comprised under the name of characteristic surface.

The author shows by examples that surfaces thus drawn illustrate clearly many of the well known chemical facts. T. S. Moore.

81. Tommasi, D. — *„Remarque sur le soi-disant ‚Etat naissant' en thérapeutique."* Presse médicale, 10 Septembre 1904.

Les propriétés spéciales des gaz à l'état naissant doivent être attribuées à la quantité de chaleur produite pendant leur mise en liberté par la réaction qui leur donne naissance. C'est un fait général qui s'applique en particulier à l'oxygène fourni par les peroxydes que l'on a essayé d'introduire en thérapeutique. C. Marie.

82. Lussana, S. — *„Proprietà termiche dei solidi e dei liquidi."* (Thermische Eigenschaften von festen und flüssigen Körpern.) II. Abh., I. Teil. Nuovo Cimento, 7, Serie 5, Mai 1904.

In Fortsetzung seiner früheren Versuche (Nuovo Cimento, 4. Dez., 1902 und 5. März, 1903) studierte der Verf. die Isothermen einiger fester Körper bei Drucken bis zu 3000 Atm. Die Versuchsmethode hat der Verf. früher an Phosphor und α-Naphthol geprüft. Der zu untersuchende Körper wird zylindrisch geformt, abgewogen und in dem Reservoir eines Dilatometers, dessen Hals kalibriert und mit einem sehr dünnen kalibrierten Platindraht versehen ist, eingeschlossen. Das Dilatometer wird mit abgewogenem Petroleum, der Hals teilweise mit Quecksilber gefüllt und das Ganze in einen Block, an dessen Boden Quecksilber sich befindet, eingeführt.

Wird die Temperatur und der Druck geändert, so ändert sich der elektrische Widerstand des Drahtes; aus dessen Werten leitet man die Lage des Hg in dem Rohr und infolgedessen das gesamte scheinbare Volum des Petroleums und des Körpers bei bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen her. Sind die Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten des Petroleums und des Glases bekannt (der Verf. hat sie direkt bestimmt), so rechnet man ohne weiteres das gesuchte Volum des Körpers aus.

Der Verf. hat Zinn, Blei, Kadmium, Zink und Kupfer untersucht, die Kompressibilitäts-, Ausdehnungs- und Poisson's-Koeffizienten bestimmt und auch eine Prüfung der Zustandsgleichung von Mie für die festen und flüssigen Körper ausgeführt.

Die Hauptresultate sind folgende:

1. Der Kompressibilitätskoeffizient bei den festen Körpern wird mit steigendem Druck vermindert und mit steigender Temperatur erhöht.
2. Der Ausdehnungskoeffizient wird bei allen Drucken mit steigender Temperatur erhöht und scheint es, dass diese Erhöhung desto grösser ist, je höher die Temperatur ist.
3. Der Ausdehnungskoeffizient vermindert sich mit dem Druck; es scheint aber, dass ein Minimum existiert, wie es das Kupfer zeigt; danach wird der Koeffizient grösser, und zwar desto mehr, je höher der Druck steigt.
4. Ist der Koeffizient der kubischen Kompressibilität bekannt, so kann man Poisson's-Koeffizienten mit genügender Sicherheit berechnen. Die Versuche, genügend ausgedehnt, werden vielleicht gestatten über die passendste Form der für den festen und flüssigen Zustand gültigen Zustandsgleichung zu entscheiden.

Siena, Phys. Inst. d. Univ. (Eing 31. Oktober 1904.)

Autoreferat (übersetzt von M. G. Levi).

83. Hansen, Fr. C. C. — *„Der Gefrierpunkt des Nitrobenzols.“* ZS. f. phys. Chem., 48, p. 593—595, 1904.

Bei Gefrierpunktsbestimmungen des Nitrobenzols wurden stets von einander abweichende Werte erhalten; es zeigte sich, dass der Gefrierpunkt der einzelnen Proben sank, und zwar besonders schnell, wenn es in Berührung mit einer nicht zu kleinen Menge nicht trockener Luft stand. Bewahrt man das Nitrobenzol im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und festem Kalihydrat auf, so erhält man sowohl nach vierzehntägigem, als auch nach zweimonatlichem Verweilen im Exsiccator denselben Wert: 5,7°. Es gelingt auch, den Gefrierpunkt konstant zu erhalten, wenn man das Nitrobenzol auf dem Sandbad energisch kocht und die gebildeten Dämpfe fortwährend absaugt. F. Warschauer.

84. Marie, C. — *„Recherches ébullioscopiques sur les mélanges de liquides volatils.“* C. R., t. 139, p. 595—597, 1904.

En étudiant les variations du point d'ébullition de solution mixtes alcool + eau contenant un corps soluble dans ces deux solvants la résorcine par exemple on constate que la formule simple donnée par Nernst pour la constante ébullioscopique d'un mélange donne des résultats ne cadrant pas avec l'expérience.

Dans le cas particulier de corps solubles seulement dans l'un des solvants employé par exemple la benzophènone soluble seulement dans l'alcool, on trouve que l'élévation du point d'ébullition donne pour la constante sensiblement la même valeur que pour l'alcool pur à condition de calculer les

concentrations en benzophènone pour cent grammes d'alcool contenu dans le mélange.

Pour les corps solubles dans l'eau seule (exemple l'alanine) non seulement il n'en est plus de même, mais on constate un abaissement du point d'ébullition qui peut atteindre 1 °. L'auteur.

85. **Jones,** Harry C. and **Getman,** F. H. — „*The Existence of Hydrates in Solutions of Certain non-electrolytes and the non-existence of Hydrates in Solutions of Organic Acids.*" Amer. Chem. Journ., vol. 32, p. 308, Oct., 1904.

The freezing-point lowerings and specific gravities of thirteen non-electrolytes were measured. These are: methyl, ethyl and propyl alcohols; acetone, acetamide, urea, chloral hydrate, glycerol, glucose, fructose, mannite, lactose and cane sugar. Of these glycerol showed marked hydration; cane sugar and fructose also showing considerable power to combine with water, methyl and ethyl alcohol also showed some slight power to combine with water in solution, while several of the non-electrolytes underwent polymerization in solution.

Several organic acids were studied from the abone standpoint. These included acetic, oxalic, succinic, tartaric and citric acids. None of these substances showed any appreciable tendency to combine with water.

Johns Hopkins Univ., Baltimore. (Eing. 3. Nov. 1904.)

Author (H. C. Jones).

86. **Jones,** Harry C. and **Getman,** Frederick H. — „*The Existence of Alcoholates in Solutions of Certain Electrolytes in Alcohol.*" Amer. Chem. Journ., vol. 32, p. 338, Oct., 1904.

Lithium chloride, lithium nitrate and calcium nitrate were dissolved in ethyl alcohol, and the boiling-points of the solutions determined.

The molecular rize in the boiling-point produced by the lithium salts was greater, at all dilutions, than the theoretical value. The same phenomenon was shown by calcium nitrate in dilute solutions, but not in concentrated. In the concentrated solutions the values found agreed closely with the theoretical values.

The results are interpreted in a manner similar to that employed with aqueous solutions — a part of the solvent is combined with the dissolved substance, leaving a smaller portion really acting as solvent.

Johns Hopkins Univ., Baltimore. (Eing. 3. Nov. 1904.)

Author (H. C. Jones).

87. **Patterson,** J. S. — „*The Influence of Solvents on the Rotation of Optically-Active Compounds. Part. V. The optical activity of certain tartrates in aqueous solution.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 1116—1152, 1904.

Aqueous solutions of the sodium, potassium, potassium-methyl, potassium-ethyl, potassium n-propyl, methyl, ethyl and n-propyl salts of tartaric acid have been examined at several concentrations and at a number of different temperatures with the object of discovering:

1. the effect of temperature change in each case;
2. whether the relationships amongst the data for the alkyl tartrates are simpler in dilute aqueous solution than in the homogeneous condition;
3. whether any connection can be established between the rotation of the tartaryl ion, the three alkyl-tartaryl ions, and the undis-

sociated molecules of the three alkyl tartrates, all in dilute aqueous solution.

Temperature-molecular rotation curves were drawn for a number of concentrations, and, by interpolation in these, concentration-molecular rotation curves were drawn for each substance at temperatures of 20° and 100°.

The ionic rotations were determined by extrapolation from the series of temperature-rotation curves. Each class of compounds shows a characteristic behaviour, especially as regards the influence of temperature. With the exception of potassium tartrate, which at 20° shows a diminution, all the compounds examined show an increase of rotation with dilution. The concentration-rotation curves of methyl tartrate and the potassium alkyl tartrates are found to be of nearly the same type, a fact which leads to the conclusion that the effect of dissociation, which comes into play in the latter but not in the former case, must be small compared with the effect of solvent action, which exists in both cases. Dissociation, in fact, exercises a depressing effect upon the rotation of potassium methyl tartrate; an undissociated molecule in dilute solution has a greater rotation than an ion in the same circumstances.

Although the formula for the potassium methyl tartrate (or the methyltartaryl ion) appears more asymmetric than that of the methyl tartrate molecule, there is comparatively little difference in the behaviour of the two substances as regards change of concentration.

The alkali tartrates are, on the other hand, quite dissimilar in behaviour from the (equally symmetrical) alkyl esters.

The occurence of maximum rotations has been observed in certain solutions at definite temperatures, and in the concentration-rotation curve of potassium tartrate at 100°. In the latter case the maximum probably owes its existence to the simultaneous changes in the opposing effects of the undissociated and of the dissociated molecules. In the other-cases, namely those of the potassium alkyl tartrates, since even the ionic rotations exhibit distinct maxima, another explanation is needed, and the author regards the two portions of the methyl tartaryl ion, viz: $\cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ and $\cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot$ as exerting influences opposed to one another, as they do when united each to another portion like itself.

A less well-defined maximum in the case of methyl tartrate cannot be explained on either of the above assumptions. The curve is regarded as representing a compromise between the behaviours of the homogeneous ester and its very dilute solutions. The question of „corresponding“ conditions for comparison of rotations is considered, and it is suggested that the temperatures of maximum rotation may be regarded as „corresponding“, or as defining in some way „corresponding“ temperatures.

E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

88. **Van't Hoff,** J. H. — *„Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXVII. Kaliumpentakalziumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverbindung.“* Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wissensch., Berlin 1904, p. 935—937.

Bei 83° ist neben Kaliumsulfat, Anhydrit und Syngenit

$$CaK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$$

noch ein Pentakalziumsulfat stabil, das nach Geiger die Zusammensetzung

$$K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$$

aufweist. Ferner liess sich nach Versuchen von Lichtenstein ein dem Kaliborit verwandtes Kaliumagnesiumborat

$$2K_2O \cdot 2MgO \cdot 11B_2O_3 \cdot 20H_2O$$

aus Pinnoit gewinnen. Beide neu dargestellten Salze kommen in natürlichen Salzlagern, soweit bisher bekannt, nicht vor. Hinrichsen.

89. Van't Hoff, J. H. und **Meyerhoffer,** W. — *„Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXVI. Die Mineralkombinationen (Paragenesen) von 25° bis 83°."* Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wissensch., Berlin 1904, p. 659—670.

Nachdem die Verhältnisse bei den extremen Temperaturen 25° und 83° in den vorhergehenden Mitteilungen aufgeklärt sind, erübrigt nur noch die Bestimmung der Temperaturen, welche innerhalb dieses Intervalles die Existenzgebiete der einzelnen Kombinationen mehrerer Mineralien begrenzen. Die Messungen wurden in den meisten Fällen tensimetrisch, seltener dilatometrisch angestellt. Es werden drei Perioden unterschieden, von denen die erste (25° bis 37°) charakterisiert ist durch das Fortfallen von Schönit, Reichardtit (Magnesiumsulfatheptahydrat) und Magnesiumsulfathexahydrat, die zweite (37° bis 55°) durch das Auftreten von Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit, die dritte endlich (55° bis 83°) durch das Verschwinden von Astrakanit, Leonit und Kainit. Die einzelnen Reaktionen sind entweder blosse Wasserabspaltung, Doppelsalzbildung oder doppelte Umsetzung.

In einer Reihe von Diagrammen werden die Paragenesen für verschiedene Temperaturen zusammengestellt. Zum Schluss werden noch einige Anwendungen der erhaltenen Resultate zur Entscheidung der Fragen, welche Kombinationen überhaupt nicht auftreten können, und welcher Temperatur eine vorliegende Paragenese entspricht, erörtert.

Hinrichsen.

90. Kauffmann, Hugo. — *„Zur Theorie der Pseudosäuren."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 47, p. 618—624, 1904.

Anlässlich des Studiums der Farbvertiefungen oder der Farbaufhellungen, welche die Nitrophenole bei der Salzbildung mit Alkalien erleiden, wurde die Frage geprüft, ob die Nitrophenole Pseudosäuren sind oder nicht. Die bei dieser Gelegenheit angestellten rechnerischen Überlegungen ergaben, dass die von Hantzsch zur Erkennung von Pseudosäuren ausgearbeitete Methode, welche darauf beruht, dass bei diesen Säuren die Hydrolyse der Salze kleiner sein soll als sich aus den Dissoziationskonstanten berechnet, eine Stütze im Massenwirkungsgesetz nicht findet. Das Massenwirkungsgesetz verlangt, dass die Hydrolyse der Salze einer Pseudosäure ebenso gross ist wie die der Salze einer gewöhnlichen Säure. Da die von Hantzsch am Isonitrosomethylpyrazolon und anderen Stoffen beobachteten Zahlen sich keineswegs der Theorie fügen, so müssen sich bei diesen Stoffen während der Salzbildung Vorgänge vollziehen, die uns noch unbekannt sind, von denen aber so viel sicher ist, dass sie keine Umlagerungen sind wie die Theorie der Pseudosäuren sie voraussetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule. (Eing. 26. Nov. 1904.)

Autoreferat.

91. Drucker, K. — *„Messungen und Berechnungen von Gleichgewichten stark dissoziierter Säuren."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 563 bis 589, 1904.

Rothmund und Drucker haben gezeigt, dass die zu den stärksten organischen Elektrolyten gehörende Pikrinsäure sich den Anforderungen der

Gesetze ideal verdünnter Lösungen fügt. Verf. dehnt die dort benutzte Betrachtungsweise auf andere starke Säuren aus und berechnet für Trichlor-, Dichlor- und Monobromessigsäure und für *ααβ*-Trichlorbuttersäure die Dissoziationsgleichgewichte nach eigenen und fremden Messungen. Da für diese Stoffe eine Komplikation auftritt, welche in der Polymerisation in Benzollösung besteht, so kann nicht genau die Art der Berechnung der Verteilung zwischen Wasser und Benzol stattfinden, welche für Pikrinsäure zulässig befunden wurde, sondern es ist nötig, den Polymerisationsgrad festzustellen. Dies geschieht kryoskopisch. Indessen ist die elektrolytische Dissoziationskonstante äusserst empfindlich gegen Fehler der Depressionskonstanten und der kryoskopischen Bestimmung. Nimmt man aber die Dissoziationskonstante als bekannt an, so genügt Trichloressigsäure sehr gut den Anforderungen der Theorie. Dichloressigsäure scheint in wässeriger, Trichlorbuttersäure in benzoliger Lösung komplizierteres Verhalten zu zeigen als angenommen wurde.

Die Dissoziationskonstanten ergaben sich nach Leitfähigkeitsmessungen bei 18° unter Annahme einer Wasserstoffbeweglichkeit von $u_H = 312$.

Sehr normal verhält sich schweflige Säure, für deren erste Dissoziationsstufe übereinstimmend nach kryoskopischen Beobachtungen und nach Verteilungsmessungen die Konstante 0,016 gefunden wurde. Die sämtlichen berechneten Konstanten, $\varkappa$ für Verteilung, k für Dissoziation in Wasser, K für Assoziation in Benzol, gültig für 18°, lauten

	$\varkappa$		k	K
Trichloressigsäure	17,8	($H_2O-C_6H_6$)	0,2—0,4	33
Dichloressigsäure	20,6	„	0,0515	5?
ααβ-Trichlorbuttersäure	0,62	„	0,180	6,9
Schweflige Säure	0,70	($H_2O-CHCl_3$)	0,016	—

Ferner wurde die Beeinflussung des früher festgestellten Koeffizienten der Verteilung von Pikrinsäure durch Jodsäure und Salzsäure untersucht. Hierbei ergab sich, dass Aussalzeffekte unterhalb der Konzentrationen von 0,02 Mol/Liter des Zusatzes nicht merklich sind. Analog zeigten Leitfähigkeiten von Säuregemischen, dass die beobachteten Abweichungen der Messung von den nach dem Isohydrieprinzip berechneten Ergebnissen die Summe der an den einzelnen Säuren gefundenen Abweichungen nur in wenigen Fällen überstiegen, nicht aber wenn beide Komponenten weniger als ca. 0,02 Mol/Liter konzentriert waren, dass mithin eine Verstärkung der bei den einzelnen Stoffen beobachteten Anomalien im Gemische erst oberhalb dieser Grenze auftritt.

Wiederholt wird auf noch bestehende grosse Unsicherheiten gewisser experimenteller Daten hingewiesen.

(Eing. 30. Nov. 1904.) Autoreferat.

92. Preuner, G. — *„Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 47, p. 385—417, 1904.

Die seinerzeit von Deville (C. R. 70, p. 1105 u. 1201; 71, p. 30; 1870/71) angestellten Versuche über das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf sollen unter besonderen Vorsichtsmassregeln wiederholt werden. Es handelt sich um die Reaktion:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Das Massenwirkungsgesetz verlangt danach, dass

$$\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^4 = K \text{ oder } \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = K_1$$

ist. Die Ausführung der Versuche ist ähnlich wie bei Deville, nur wird mit einem ausserordentlich sinnreich angeordneten und auch grossen Ansprüchen an Genauigkeit genügenden Apparat gearbeitet. Das Eisenoxyduloxyd wird in einem Porzellanrohr elektrisch erhitzt und die Temperatur mit einem Thermoelement gemessen. Der ganze Apparat befindet sich in einem Thermostaten, dessen Temperatur den Wasserdampfdruck im Reaktionsraum bestimmt. Durch eine schaukelnde Bewegung des Ganzen werden die Diffusionsvorgänge, deren Langsamkeit wohl grösstenteils die Devilleschen Fehler bedingte, beschleunigt. In jedem Versuch wird das Gleichgewicht von zwei Seiten erreicht, also erstens durch Wasserstoffentwickelung aus Eisen und Wasserdampf, zweitens durch Reduktion von Eisenoxyduloxyd unter Verbrauch von Wasserstoff. Die an einem Manometer abgelesene Druckänderung im Reaktionsraum zeigt den Fortgang der Reaktion an. Die angewandten Temperaturen des Eisens sind 900°, 1025° und 1150°. Für jede Temperatur werden die Wasserdampfdrucke durch Änderung der Thermostatentemperatur zwischen 10 und 50 mm Hg variiert. Anfänglich entstehen Fehler durch die Auflösung von Wasserstoff im Wasser. Die schliesslich erhaltenen Werte geben gute Konstanten. Folgendes sind die Mittelwerte: bei $900^0 = 0,69 = K_{900}$,
„ $1025^0 = 0,78 = K_{1025}$.
„ $1150^0 = 0,86 = K_{1150}$.

Mit Hilfe dieser Gleichgewichtskonstanten berechnet sich nach der Van't Hoffschen Formel die Reaktionswärme zu $Q_{960} = 11900$ Kal. Auffälligerweise bekommt man aber aus kalorimetrischen Daten den Wert 42890 Kal. Diese Differenz ist wohl daraus zu erklären, dass für Fälle der vorliegenden Art wegen der besonderen Natur der Grenzschicht zwischen der festen Phase und der Dampfphase, die Van't Hoffsche Formel nicht ohne weiteres angewendet werden darf. Für die Richtigkeit der experimentellen Resultate der Arbeit spricht Übereinstimmung mit Werten, die sich aus den Resultaten einer Arbeit von Baur und Glässner (dieselbe ZS., 43, 3. 354 [1903]) berechnen lassen. G. Just.

93. Pissarjewsky, L. — *„Zur Frage über die Grösse der Gleichgewichtskonstante ein- und derselben Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln.“* Journ. d. russ. physik.-chem. Ges., XXXVI, p. 1070—1082, 1904.

Der Verf. hat sich mit der Untersuchung der Frage über die Grösse der Gleichgewichtskonstante ein- und derselben Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln beschäftigt.

Er untersuchte bis jetzt die Reaktion

$$2\,KCl + Hg_2SO_4 \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + K_2SO_4$$

in wässeriger, alkoholwässeriger (20 % Alkohol) und glyzerinwässeriger (61,5 % Glyzerin) Lösung.

Um den Wert der Gleichgewichtskonstante K zu ermitteln, bestimmte der Verf. π des Elements:

$$Hg \mid \underbrace{Hg_2Cl_2,\ 0{,}01\ n\cdot KCl}_{+\ n\cdot KNO_3} \mid +\ n\cdot KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ n\cdot K_2SO_4,\ Hg_2SO_4}_{+\ n\cdot KNO_3} \mid Hg$$

bei Temperaturen von — 25° und 44,2° und berechnete K nach der Formel

$$\pi = \frac{R\,T}{2\,F} \ln \frac{K}{\alpha}.$$

Zusammenfassung.

1. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion hat verschiedene Werte in verschiedenen Lösungsmitteln.
2. Der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft (zwischen 25—44,2 °) des obengenannten Elements hat fast dieselbe Grösse, wenn die Reaktion in wässeriger oder alkoholwässeriger (20 %/₀ Alkohol) Lösung verläuft; in 61,5 % Glyzerin ist der Wert des Temperaturkoeffizienten π viel grösser (1,4 mal), als in den zwei ersten Lösungsmitteln.
3. Der Dissoziationsgrad von KCl und K_2SO_4 ist in alkoholwässeriger und glyzerinwässeriger Lösung kleiner als in wässeriger Lösung.

Weitere Untersuchungen folgen.

Dorpat, Chem. Lab. d. Univ. (Eing. 5. Dezember 1904.)

Autoreferat.

94. **Wegscheider**, Rud. — *„Zur Abwehr."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 229—231, 1904.

Die Notiz betrifft die Definition der unabhängigen Bestandteile und beschäftigt sich mit einem Referat in den Beiblättern zu den Annalen der Physik (Bd. 28, p. 164), mit einer Bemerkung in der 4. Auflage der Theoretischen Chemie von Nernst (p. 600) und einer polemischen Mitteilung von van Laar (Physik.-chem. Centralbl., I, p. 524).

Wien. (Eing. 21. Nov. 1904.) Autoreferat.

95. **Harpf**, August. — *„Über die Autoxydation des Schwefels."* ZS. f. anorg. Chem., 30, p. 387—388, 1904.

Die von Windisch (Landwirtschaftliches Jahrbuch, 30, 497, 1901) auf Bildung von SO_2 unter Einwirkung des Pflanzenorganismus zurückgeführte Wirkung des Schwefels bei Bekämpfung des Traubenschimmels hatte der Verf. in seinem Buch „Flüssiges Schwefeldioxyd" 1900 auch bereits einer Bildung von SO_2 durch Selbstoxydation von Schwefel an der Luft zugeschrieben. Nach Versuchen von Hotter tritt die Selbstoxydation des Schwefels in Luft sowohl am Sonnenlicht als auch im Dunkeln ein. Die von Windisch angenommene Mitwirkung des Pflanzenorganismus bei der Selbstoxydation scheint nicht notwendig zu sein. Koppel.

96. **Schenk**, R. und **Litzendorff**, J. — *„Über die Spaltung des Dijodazetylens."* Chem. Ber., 37, p. 3453—3464, 1904.

Dijodazetylen zerfällt beim Erwärmen am Wasserbade unter Abscheidung von molekularem Kohlenstoff in Tetrajodäthylen:

$$2\,C_2J_2 = C_2J_4 + C.$$

Nach Beobachtungen der Verff. geht diese, an die Spaltung des Kohlenoxyds erinnernde Reaktion auch in Lösungsmitteln vor sich. Nebenher verläuft in Benzol und Äthylenbromid auch eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$C_2J_4 = C_2J_2 + J_2,$$

die zu einem Gleichgewichtszustande führt, wenn ca. 4 % des Dijodazetylens zerfallen sind.

Die Spaltung des Dijodazetylens in Tetrajodäthylen und festen Kohlenstoff verläuft nach den Messungen der Verff. als monomolekulare Reaktion, ein weiteres Beispiel dafür, dass dort, wo es zur Ausscheidung fester Phase kommt, die Reaktion meist monomolekular verläuft.

Zusatz von Quecksilberjodid beschleunigt die Reaktion katalytisch.

Von grossem Einfluss ist die Wirkung des Lichtes auf die Spaltungsreaktion des Dijodazetylens.

Bemerkenswert ist, dass der bei der Reaktion sich abscheidende Kohlenstoff gewissermassen in statu nascendi sich befindet, indem er mit Alkalien Azetylen und Kohlendioxyd abscheidet, analog wie Phosphor mit Alkalien Phosphorwasserstoff und Hypophosphit liefert.

R. Kremann.

97. **Friedenthal,** Hans. — *„Über Oxydation und Spaltung innerhalb der lebendigen Substanz."* Salkowski-Festschrift, p. 93—104, 1904.

Anorganische wie organische Reaktionen können sich nur bei Anwesenheit von Wasser vollziehen, auch solche Reaktionen, bei welchen die bisherige Formulierung des chemischen Vorganges die Mitbeteiligung des Wassers nicht erkennen liess, bleiben bei Abwesenheit von H^+- und OH^--Ionen aus. Alles Wasser ist durch Zusammenschluss von H^+ und OH^- entstanden; völlig trockener H_2 lässt sich mit völlig trockenem O_2 nicht zur Explosion bringen; ebenso vereinigt sich nicht trockener C mit O_2 zu CO_2, sondern

$$C\begin{smallmatrix}+\\+\\+\\+\end{smallmatrix} + 4OH^- = C\begin{smallmatrix}+OH\\+OH\\+OH\\+OH\end{smallmatrix},$$

woraus $CO_2 + 2H_2O$ wird.

Da die Vereinigung von H_2 und C mit O_2 nur bei Anwesenheit von H_2O, d. h. OH-Ionen, stattfindet, so muss der gesamte oxydative Abbau innerhalb der lebendigen Substanz auf der Wirkung der Wasserionen beruhen.

Verf. hat den Einfluss des Luftsauerstoffs auf die kolloidalen Substanzen der Organismen in alkalischen Lösungen, also die gleichzeitige Einwirkung von OH-Ionen und O_2 untersucht. In Normal-OH-Lösungen, bei einer Sauerstoffspannung von 152 mm Hg und bei 38° oxydieren sich Eiweissstoffe, Kolloide, Kohlehydrate, Fette und Seifen nicht merklich; dagegen sind die Spaltungsprodukte der kolloidalen Kohlehydrate und der Eiweissstoffe unter den gleichen Bedingungen leicht oxydabel. Im lebendigen Organismus wirken bei der neutralen Reaktion der Körpersäfte die „Oxydasen", die auch in fast neutraler Lösung als stark konzentrierten OH-Ionenlösungen gleichwertig aufzufassen sind. H. Aron.

98. **Van Calcar,** R. P. — *„Über die Konstitution des Diphtheriegiftes; eine neue Methode zum Nachweis der Toxone."* Berl. klin. Wochenschr., No. 39, 1904.

Arrhenius und Madsen versuchen den Mechanismus der Bindung von Toxin und Antitoxin auf Grund einfachster Gesetze der physikalischen Chemie erschöpfend zu erklären. Ehrlich und seine Schüler haben andere Grundanschauungen. So betrachtet Ehrlich z. B. die Toxinmoleküle als charakterisiert durch zwei Gruppen, von denen die eine, die haptophore Gruppe, sich mit den Gewebsrezeptoren bezw. mit dem Antitoxin verankert, während die andere, die toxophore Gruppe, die Trägerin der spezifischen Giftwirkung ist. In dem Diphtheriegift unterscheidet Ehrlich zwei wesentlich verschiedene toxische Bestandteile, das Toxin und das Toxon. Beide werden als primäre Sekretionsprodukte des Diphtheriebazillus in die Nährbouillon ausgeschieden, sind in bezug auf ihre haptophore Gruppe identisch, was sich darin kundgibt, dass sie von dem Diphtherieantitoxin in gleicher Weise neutralisiert werden, unterscheiden sich aber wesentlich durch ihre spezifische Giftwirkung, müssen also im Sinne Ehrlichs verschiedene toxophore Gruppen besitzen. Das Vorhandensein der Toxone ist nun in letzter Zeit von Arrhenius und Madsen bestritten. Sie sind der Ansicht, dass es

möglich ist, unter der Annahme, dass die Verbindung Toxin-Antitoxin eine reversible ist und dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, die Toxonwirkung auf den Effekt einer dissoziierenden Verbindung zwischen Toxin und Antitoxin zurückzuführen.

Die Unrichtigkeit dieser Anschauung wurde ausführlich von Ehrlich selbst und auch von Morgenroth dargetan. Während sich aus allen bisherigen Arbeiten Ehrlichs und seiner Schüler die Existenz der Toxone auf einem indirekten Weg ableiten liess, ist es nun dem Verf. gelungen, aus der Giftbouillon selbst die beiden Komponenten, das Toxin uud das Toxon, getrennt darzustellen. Er bedient sich hierbei einer tierischen Membran, welche er durch eine geeignete Vorrichtung bequem mehr oder weniger spannen kann, so dass es gelingt, der Reihe nach erst die kleinste Molekel dialysieren zu lassen und später, bei grösserer Spannung, die grössere. So sind Toxine, Toxone und Eiweisskörper aus einer Lösung von einander getrennt. Toxin hat das kleinste, Eiweiss das grösste Molekularvolumen. Die Ehrlichsche Pluralität der Gifte scheint hiermit bewiesen.

Amsterdam. Tijmstra.

Thermochemie.

99. Ångström, Knut. — *„Contributions à la connaissance du dégagement de chaleur du radium.“* Svenska Vet. Akad. Arkiv f. mat. astronomi och fys., Bd. 1, p. 523—528, 1904.

Die zuerst von Curie und Laborde (C. R., t. 136, p. 671, 1903) an Radiumbromid entdeckte spontane Wärmeentwickelung wurde nach der Kompensationsmethode mit 4 verschiedenen Kalorimeterpaaren studiert. Zu den Messungen wurden 100 mg Radiumbromid angewandt, geliefert von der Soc. centrale de Produits Chimiques in Paris.

Es wurde gefunden, dass die Wärmeentwickelung des Präparates sich nicht merklich mit der Natur seiner Umgebung ändert. Auch durch starke Magnetfelder und elektrische Felder konnte keine Änderung der Wärmeentwickelung hervorgerufen werden.

In der Beobachtungszeit (September 1903—April 1904) änderte sich die pro Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge nicht. Der gefundene Mittelwert ist 1,14 cal. pro Gramm Radiumbromid und pro Minute.

Nimmt man für Radium das Atomgewicht 225 an, so ergibt sich für das Gramm reinen Radiums eine Wärmeentwickelung von 117 cal. pro Stunde.

Nach Runge und Precht beträgt diese Wärmemenge 111, nach Precht 105,0 cal. Die Differenz erklärt sich wahrscheinlich aus einer ungleichen Reinheit des Präparates.

Upsala, Physik. Inst. H. Euler.

100. Charpy, G. et **Grenet,** L. — *„Sur les températures de transformation des aciers.“* C. R., t. 139, p. 567—568. 1904.

La comparaison des méthodes fondées sur l'étude de la résistance électrique, de la thermo-électricité et de la dilatation appliquées aux mêmes échantillons d'acier montre que:

1. Les résultats fournis par la méthode thermo-électrique et la méthode dilatométrique ne présentent pas de corrélation bien nette, sauf pour l'acier le plus doux;
2. les résultats fournis par la méthode de la résistance électrique et la méthode dilatométrique concordent très sensiblement quali-

tativement et même quantitativement dans les limites de précision des mesures. C. Marie.

101. Lemoult, P. — *„Remarques sur une série récente de déterminations calorimétriques."* C. R., t. 139, p. 633—635, 1904.

L'auteur applique aux corps mesurés récemment par E. Fischer et F. Wrede la formule qu'il a donnée pour le calcul des chaleurs de combustions (C. R., t. 136, p. 895, t. 137, p. 515, 656 et 979, t. 138, p. 900 et t. 139, p. 131).

L'accord entre les valeurs calculées et observées est très satisfaisant.

C. Marie.

102. Schmidlin, J. — *„Comparaison thermochimique entre rosanilines et leucanilines."* C. R., t. 139, p, 592—595, 1904.

Les mesures thermochimiques montrent que dans les rosanilines carbinols que sont des triamines les propriétés basiques s'accumulent dans un seul groupe favorisé. Cette faculté parait être en relation avec le noyau quinonique et par suite avec la couleur.

Ce travail contient les destinées numériques suivantes:

	Chlorhydrates solides	
	Monoacide + H_2O	Triacide anhydre
Rosanilinecarbinol + HCl diss.	9,9 cal.	16,1 cal.
Rosaminotoluidine „ „ „	9,6 „	16,4 „
Rosaditoluidine „ „ „	10,9 „	16,3 „
Rosatritoluidine „ „ „	11,1 „	16,3 „
Hexaméthylrosaniline „ „	13,7 „	18,2 „
„ + HBr	11,4 „	15,3 „

Carbinol du vert malachite + H_2SO_4 diss. 19,0 cal. sulfate diacide.

Chlorhydrate de rosaniline sol. + H_2O liq. = rosanilinechlorhydrate : H_2O sol. + 0,7 cal.

Hexaméthylrosanilinecarbinol sol. + 3 HCl diss. = carbinolsel sol. + 14,9 cal.

Leucaniline sol. + 3 HCl diss. = trichlorhydrate sol. + 12,0 cal.

Leucomonotoluidine sol. + 3 HCl diss. = trichlorhydrate sol. + 12,4 cal.

Leucoditoluidine sol. + 3 HCl diss. = trichlorhydrate sol. + 13,1 cal.

Leucotritoluidine sol. + 3 HCl diss. = trichlorhydrate sol. + 12,8 cal.

Hexaméthylleucaniline sol. + 3 HCl diss. = trichlorhydrate sol. + 14,3 cal.

Trichlorhydrate de rosaditoluidine + 4 H_2O liq. = tétraoxycyclohexanesel + 5,6 cal.

Trichlorhydrate de rosatritoluidine + 4 H_2O liq. = tétraoxycyclohexanesel + 5,5 cal.

Tribromhydrate de hexaméthylrosaniline + 4 H_2O liq. = tétraoxycyclohexanesel + 7,0 cal. C. Marie.

Elektrochemie.

103. Morgan, J. Livingston R. und **Kanolt**, C. W. — *„Über die Verbindung der Lösungsmittel mit den Ionen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 365—367, 1904.

Siehe das Ref. der Verfasser nach J. Am. Chem. Soc., XXVI, p. 635 unter No. 1249 (p. 571) Bd. I dieses Centralblattes. Rudolphi.

104. Walker, J. W. — „*Ionisation and chemical combination.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 1082—1098, 1904.

The author discusses the validity of the assumption that „ionisation" precedes chemical reaction, even where such „ionisation" is quite impossible of detection, and instances the behavious of ethereal solutions of hydrogen chloride and trichloracetic acid towards zinc. In neither case is ionisation measurable yet in the former case hydrogen is vigorously evolved, in the latter not at all. The author prefers to regard combination, in virtue of potential valency, as the cause, rather than as the effect, of ionisation. The question is discussed in the light of the researches of Kahlenberg, Walden and others, and of the work on basic oxygen.

A number of reactions occurring in non-aqueous organic solvents have been examined, and the electrical conductivity before and after interaction measured. The conductivity of solutions of aluminium chloride in o-nitrotoluene and in anisole is found to be of the following order at 18°:

In o-nitrotoluene		In anisole	
$v = 1,15$	$\mu = 0,6$	$v = 0,31$	$\mu = 0,026$
......	.....	....	....
$v = 147,20$	$\mu = 1,9$	$v = 1,97$	$\mu = 0,010$

The conductivity of the anisole solution is thus only about $^1/_{100}$ of that of the nitrotoluene solution; yet o-nitrotoluene is indifferent to the Friedel-Craft's reaction, while anisole is extremely reactive. The addition of benzoyl chloride to the anisole solution gave rise to a considerable increase in conductivity: $v = 0,727$, $\mu = 2,0$; $v = 1,142$, $\mu = 2,3$; where μ is the molecular conductivity of the compound of $AlCl_3$ with the ketone produced. Excess of benzoyl chloride over the equivalent quantity has no further effect upon conductivity. Aluminium chloride, which is only sparingly soluble in ethyl iodide or chloroform, is rapidly dissolved by a mixture; the liquid becomes deep red and iodoform separates. Carbon tetrachloride may be substituted for chloroform with analogous result. Considerable conductivity could be detected in solutions of aluminium chloride in methyl, ethyl or n-propyl iodides or in ethyl bromide or chloroform. In ethyl bromide the following values were obtained: $v = 1,6$, $\mu = 0,7$; $v = 3,2$, $\mu = 0,4$, the conductivity decreasing with increasing dilution. The conductivity in ethyl iodide is lower, probably on account of the slight solubility of aluminium chloride in that solvent. The addition of a little chloroform or carbon tetrachloride diminishes the resistance greatly. Doubt is thrown on the conclusion that this (catalytic) reaction is ionic, by the fact that the approximate equality in the conducting power of $AlCl_3$ in mixtures of CCl_4 with EtI and EtBr respectively does not correspond with the speeds of reaction in the two cases, that with the bromide being the slower. When benzene was added to a solution of $AlCl_3$ in EtBr the resistance had decreased, when action was complete, to about $^1/_{12}$ of its original value. With naphthalene a precisely similar result was obtained. Rough quantitative examination showed that sharp colour changes corresponded with maxima and minima in the molecular conductivity curves. Experiments are detailed in which $AlCl_3$ was gradually added to mixtures of (a) benzene and b) naphthalene with ethyl bromide, and the resistance measured after each addition.

The first experiments showed distinct colour changes corresponding with breaks in the curves indicating the existence of definite compunds of the hydrocarbon with $AlCl_3$; but varying the proportion of naphthalene to

ethyl bromide did not affect the position of the breaks. These were found to correspond always with proportions of 0,32 gm. and 0,23 gm of $AlCl_3$ to 4 cc. of ethyl bromide. It was ultimately shown that the presence of ordinary ether in the bromide is responsible for the breaks; the minimum corresponds with $AlCl_3$, $C_4H_{10}O$, the maximum with equilibrium between that compound and $AlCl_3$, x $C_4H_{10}O$, where x is possibly 1,5.

E. W. Lewis.

105. Walker, J. W., **McIntosh,** D. and **Archibald,** E. — *„Ionisation and chemical combination in the liquefied halogen hydrides and hydrogen sulphide."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1098—1105, 1904.

The conducting powers of some ninety organic substances, representative of the following classes, in the solvents specified in the title, have been observed, and tabulated as very good, fairly good, poor, very poor and non-conductors respectively. The classes include hydrocarbons and their halogen derivatives, organic acids, ethereal salts, acid chlorides, nitriles, alcohols and phenols, ethers, aldehydes and ketones, nitro-compounds, and amino-compounds. The conducting power imparted to many of these substances by ferric chloride is also tabulated for comparison.

Liquefied hydrogen sulphide proved to be a remarkably good solvent, but very few of the solutions exhibited any conducting power. Those containing pyridine, piperidine, nicotine, and quinoline all conduct well, however, and these substances combine with the solvent, forming sulphides. In addition to dimethyl- and diethyl-anilines only four aldehydes and ketones and three other substances showed any slight conductivity in H_2S. Of these all but the last three are capable of reacting with the solvent, and these contain oxygen atoms which may possibly give rise to additive compounds.

Roughly all the substances examined, with the exception of the hydrocarbons, and their halogen derivatives, give conducting solutions in one or other of the halogen hydrides. Interesting cases of selective action occur, both between substances of the same type for one solvent, and between the three solvents for the same substance.

The actual formation of compounds was often indicated during solution, and in the case of ether and hydrogen iodide the additive compound was isolated. The authors claim that the evidence supports the conclusion that in many, if not in all, cases, combination with the solvent precedes, but does not necessitate, ionisation.

E. W. Lewis.

106. Jaeger, W. — *„Die Polarisation galvanischer Elemente bei Gegenwart von festem Salz."* Ann. d. Phys., Bd. 14, p. 726—741, 1904.

Über die Polarisationserscheinungen bei galvanischen Elementen lassen sich theoretische Betrachtungen anstellen, die auch mit den tatsächlichen Vorgängen übereinzustimmen scheinen, wenn man annimmt, dass die Polarisation in erster Linie auf Konzentrationsänderungen des Elektrolyts zurückzuführen ist, die ja notwendig beim Stromdurchgang an den Elektroden auftreten und eine der entstandenen Konzentrationskette entsprechende elektromotorische Gegenkraft erzeugen müssen. Bei Abwesenheit von festem Salz wirkt nur die Diffusion der Konzentrationsänderung der Flüssigkeit entgegen, während bei Gegenwart eines Bodenkörpers auch noch Auflösung bezw. Ausscheidung von festem Salz diesen Vorgang unterstützt, so dass schliesslich ein dynamisches Gleichgewicht erreicht wird.

Die theoretischen Betrachtungen wurden veranlasst durch Versuche, die Verf. gemeinsam mit Herrn Lindeck an Kadmium-Normalelementen mit festem Salz ausgeführt hatte.

Die nähere mathematische Behandlung der Frage ergibt, dass die zeitliche Konzentrationsänderung in dem Elektrolyt mit festem Salz bei Stromdurchgang ganz dieselbe Differentialgleichung ergibt wie der Fall der Wärmeleitung in einem zylindrischen Stabe, wenn gleichzeitig Wärme an der Oberfläche nach aussen abgeleitet wird; nur liefern die Vorgänge an den Elektroden andere Grenzbedingungen, so dass die Aufgabe zu anderen Resultaten führt. Das Abklingen der Polarisation ist das Spiegelbild des zeitlichen Entstehens derselben, wenn vorher der dynamische Gleichgewichtszustand erreicht war. Die Grösse der Polarisation im Gleichgewichtszustand wird ausser durch die Stromdichte bedingt durch die Diffusionskonstante und durch die Geschwindigkeit, mit der sich die Salzkristalle lösen bezw. ausscheiden.

Die Konzentrationsänderung sowohl beim Entstehen wie beim Verschwinden der Polarisation wird dargestellt durch ein Integral

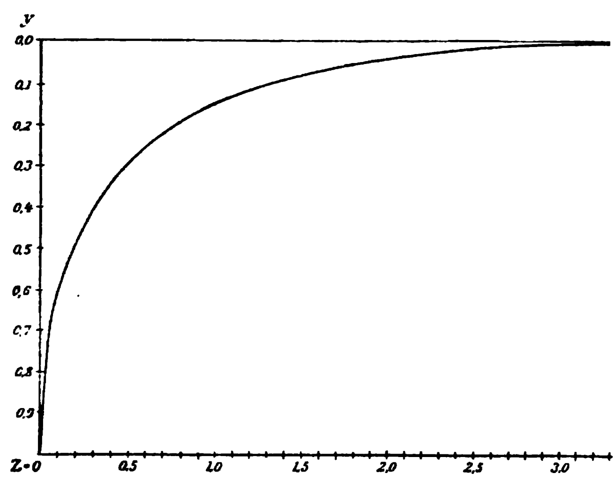
$$y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{z}}^{\infty} e^{-v^2} dv,$$

worin z eine der Zeit proportionale Grösse darstellt; dies Integral wird für $z = 0$ zu Eins, für $z = \infty$ zu Null.

In der Nähe von $z = 0$, d. h. in der ersten Zeit, ist die Änderung des Integrals am grössten, für grosse Werte von z nähert sich der Wert assymptotisch einer konstanten Grösse (vgl. die Kurve, in der y als Funktion von z aufgetragen ist). Für die Entstehung der Polarisation gilt dieselbe Kurve, nur hat man statt der obigen Werte die von 1 abgezogenen Zahlen zu verwenden.

Als Faktor tritt dann noch der Konzentrationsunterschied im dynamischen Gleichgewicht vor die durch das Integral dargestellte Zahl.

Um aus diesen Konzentrationskurven die EMK. der Polarisation selbst zu erhalten, muss man noch die EMK. der verschieden konzentrierten



Lösungen kennen. Nur bei kleinen Konzentrationen und geringen Änderungen derselben sind die Kurven der Polarisation selbst proportional; man kann dann das Nernstsche Gesetz anwenden.

Ähnliche Kurven, wie die berechneten, erhält man auch bei den Versuchen selbst; die EMK. ändert sich durch die Polarisation anfangs sehr rasch, während der Endzustand assymptotisch erreicht wird. Bei den Elementen setzt sich die Gesamtpolarisation aus den Vorgängen an beiden Elektroden zusammen, doch ist bei den Clarkschen und Westonschen Elementen die Polarisation der Zink- bezw. Kadmiumelektrode überwiegend.

Für den Gebrauch der Elemente ergibt sich, dass die Gefahr der Polarisation bei den Normalelementen mit festem Bodenkörper im allgemeinen wohl überschätzt wird, da die Polarisation ebenso rasch wieder abläuft, wie sie entstanden ist. Je feiner das Salz verteilt ist, desto geringer muss die Polarisation sein, während beim vollständigen Fehlen des festen Salzes ganz andere Verhältnisse Platz greifen, bei denen allein die Diffusion bestimmend ist.

Es ist nun noch die experimentelle Bestimmung einiger physikalischen Konstanten nötig, um die Grösse der Polarisation für eine bestimmte Stromdichte vorher angeben und gegebenenfalls in Rechnung ziehen zu können.

Charlottenburg. (Eing. d. 13. Nov. 1904.) Autoreferat.

107. Köster, J. — „*Über die elektrolytische Bestimmung des Mangans.*“ ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 553—554, 1904.

Wenn Exner bei der elektrolytischen Bestimmung des Mangans unter Anwendung einer rotierenden Kathode nicht wie der Verf. gute Resultate erzielen konnte, so liegt die Schuld offenbar an dem verwendeten Elektrolyten. Die einzig günstigen Bedingungen für die Manganelektrolyse sind folgende: Es ist eine gut mattierte Schale aus Platiniridium zu verwenden: Schalen aus reinem Platin verlieren infolge der Rotation an Gewicht. Die Schale ist Anode, als Kathode wird ein etwa 600—700mal in der Minute rotierendes Platinstück verwandt. Der Elektrolyt (110—130 cm^3 Flüssigkeit) enthält ausser dem Mangansalz (nicht Chlorid) 5—10 g Ammoniumacetat und 2—3 g Chromalaun. Stromdichte ND_{100} = 4 bis 4,5 Amp.; Klemmspannung 7 Volt, Temperatur 75°—85°. Der Chromalaun lässt sich, wie von Classen zuerst für Fälle, in denen derselbe Niederschläge veranlasst, angegeben wurde, mit gutem Erfolg durch 10 cm^3 96 %igen Alkohols ersetzen. Bei einer Menge von etwa 0,4 g Mn_3O_4 beträgt die Dauer der Elektrolyse unter obigen Bedingungen 25 Minuten. G. Just.

108. Chilesotti, A. und **Rozzi,** A. — „*Sopra la determinazione elettrolitica del Molibdeno.*“ (Über die elektrolytische Bestimmung des Molybdäns) Rivista tecnica, 4, Heft 6, 1904.

Die Verff. bestätigen die Genauigkeit der Methode von Kollock und Smith, um das Molybdän in H_2SO_4-haltigen Molybdatlösungen elektrolytisch zu bestimmen.

Ausserdem sind sie zu diesen Schlussfolgerungen gelangt:

1. Es ist nötig, dass eine etwa 0,1 % MoO_3 (als Ammonmolybdat) enthaltende Lösung nicht weniger als $^1/_{100}$ und nicht mehr als $^1/_{10}$ normal sei in Bezug auf den H_2SO_4-Gehalt, um eine gute Ausfällung zu ergeben und in 8—9 Stunden die Elektrolyse ausführen zu können.
2. Die Gegenwart von Alkalisalzen (K_2SO_4, Na_2SO_4, KNO_3) kann zu zu hohen Resultaten führen, denn das Alkali schlägt sich in einigen Fällen mit dem Molybdän nieder; sind nur kleine Mengen von Alkalisalzen gegenwärtig (weniger als 0,75 % K_2SO_4), so ver-

meidet man diese schädliche Ausfällung durch Zusatz von 0,4 bis 0,5 % H_2SO_4. Wenn die Mengen der gegenwärtigen Alkalisalze grösser sind, genügt es, den ersten alkalienthaltenden Niederschlag in Ammonmolybdat umzuwandeln und das Molybdän aus dieser Lösung, wie oben gesagt, niederzuschlagen.

Die Verf. sind der Meinung, dass die durch ihre Abänderungen verbesserte elektrolytische Bestimmung des Mo nach Kollock und Smith den anderen Bestimmungsmethoden vorzuziehen ist, besonders wenn man das Mo von den Alkalimetallen zu trennen hat.

Turin, Elektrochem. Laborat. des R. Museo Industr. Italiano.

M. G. Levi.

109. Steiner, O. — *„Erwiderung auf die ‚Bemerkungen' des Herrn G. Adolf in der No. 28 dieser Zeitschrift.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 713—714, 1904.

Eine Zurückweisung der von Adolf gestellten Prioritätsansprüche, betreffend die Untersuchung des Glockenverfahrens zur Elektrolyse von Chloralkalien. G. Just.

110. Kretschmar, H. — *„Über die Einwirkung von Brom auf Alkali und über die Elektrolyse der Bromalkalien.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 789—817, 1904.

Der Verf. hat das im Titel genannte Thema nach allen Seiten hin ausführlich untersucht. Da er selbst zum Schluss eine ausführliche Zusammenstellung seiner Resultate gibt, so sei darauf verwiesen. Dieselbe enthält auch viele Vergleiche mit den entsprechenden Verhältnissen bei Chloriden. G. Just.

111. Förster, F. und **Müller,** E. — *„Alkalichloridelektrolyse unter Zusatz von Fluorverbindungen.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 781—783, 1904.

Von Siemens und Halske wurde ein Patent (D.R.P. No. 153859 Kl. 121) genommen zur elektrolytischen Darstellung halogensaurer Salze; es werden bei dem Verfahren Fluorverbindungen zugesetzt. Fluor soll bei 1,67 Volt ausgeschieden werden; durch dasselbe wird Wasser zersetzt und durch den dabei entstehenden Sauerstoff sollen die Halogenide direkt zu Halogenaten oxydiert werden, ohne dass sich dabei intermediär Hypohalogenite bilden. Die Verff. zeigen nun, dass diese Verwendung von Fluorverbindungen in ganz anderer Weise wirkt, als dies der Fall ist bei den Untersuchungen von Müller und von Skirrow. Die Theorie der Fluorwirkung im vorliegenden Falle ist bereits völlig klargelegt in einer Arbeit von Müller (dieselbe ZS., Bd. 8, p. 8, 1902). Durch den Zusatz von Flusssäure oder von sauren Fluoriden wird die bei der Chloratelektrolyse auftretende Sauerstoffentwickelung, sowie die Bildung von Hypochlorit, beides Vorgänge, welche die Ausbeute an Chlorat beeinträchtigen, stark zurückgedrängt. Dasselbe aber wird durch jede Säure erreicht; die Anwesenheit des Fluors ist also ganz unwesentlich. In der Tat zeigen einige Versuche, dass der Zusatz neutraler Fluoride absolut ohne Wirkung ist. Der im Patent angegebene Vorteil wird also nur dadurch erreicht, dass man in saurer Lösung und ausserdem bei höherer Temperatur arbeitet.

G. Just.

Photochemie einschl. Photographie.

112. Deslandres, H. et **Kannapell,** A. — *„Etude du troisième groupe de bandes de l'air avec une forte dispersion.“* C. R., t. 139, p. 584 à 589, 1904.

Les auteurs ont repris avec des appareils plus puissants l'étude de ce groupe de bandes compris entre λ 3000 et λ 2000.

Cette étude a révélé l'existence de séries à variations de sens contraire et la coexistence dans une même bande de séries ayant des variations opposées. C. Marie.

113. Tommasi, D. — *„Erwiderung auf einige kritische Bemerkungen bezüglich meines Aufsatzes: Die Wirkung des Lichtes auf die Formation von Akkumulatoren."* Elektrochem. ZS., 11, p. 115—116. 1904.

Verf. widerlegt die Behauptung, dass andere Forscher schon vor ihm den Einfluss des Lichtes auf die Formation von Akkumulatorenplatten erkannt haben. Die einzige Beobachtung, die man bisher in dieser Beziehung gemacht hat, ist, dass eine Bleiplatte, welche zuvor mit einem elektrolytischen Niederschlag von Bleisuperoxyd bedeckt war, durch die Einwirkung des Lichtes eine Veränderung in der Färbung erlitt.

F. Warschauer.

114. Henrich, F. und **Opfermann,** G. — *„Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution bei Derivaten des Benzoxazols."* Chem. Ber., 37, p. 3108—3110. 1904.

Die Verff. zeigen, dass ein am Kohlenstoff phenyliertes p-Oxytoluoxazol fluoresziert, während dies nicht der Fall ist, wenn die Phenylgruppe durch Wasserstoff, die Methyl- oder Hexylgruppe ersetzt ist. Sie liefern hierdurch einen Beitrag für die Richard Meyersche Theorie, dass „Anhäufung dichterer Gruppen (Benzolringe)" für die Fluoreszenzerscheinungen von Wichtigkeit ist.

R. Kremann.

115. Dahms, Albert. — *„Beiträge zur Kenntnis von den Erscheinungen der Phosphoreszenz."* Ann. d. Phys. (4), 13, p. 425—463. 1904.

Verf. hat einige phosphoreszierende Substanzen, nämlich Balmainsche Leuchtfarbe, Strontiumsulfid, Zinksulfid und Flussspat, auf ihr Verhalten gegen Licht verschiedener Wellenlänge untersucht. Er erzeugt auf einer Platte aus gepresstem Leuchtpulver ein Spektrum, bringt die Platte mit einer photographischen Trockenplatte in Kontakt und untersucht das photographische Bild. Die allgemeinen Resultate der Arbeit sind: Ein prinzipieller Unterschied zwischen phosphoreszenzerregenden und -auslöschenden Strahlen besteht insofern nicht, als die erregenden unter bestimmten Verhältnissen auch eine phosphoreszenzvermindernde Wirkung ausüben können. Die Art des Verhaltens hängt in noch nicht genau definierbarer Weise von der Intensität der Strahlung und von der Art des Abklingens der Vorbelichtung ab. Der Theorie von Bequerel, welche die auslöschende Wirkung der ultraroten Strahlung deren Wärmewirkung zuschreibt, widerspricht das Verhalten des Zinksulfids, bei dem ultrarote Bestrahlung keine Spur der anfachenden Wirkung zeigt, welche die Wärme bei demselben Körper hervorbringt. Die Phosphoreszenzwirkung allgemein stellt sich Verf. so vor, dass durch die Bestrahlung eine Art Modifikation physikalischer oder chemischer Natur erzeugt wird, die sich unter Ausgabe von Lichtenergie rückbildet; ein Prozess, der ganz stagnieren kann und durch Wärme beschleunigt wird.

W. Kösters.

116. Hofmann, K. A. und **Ducca,** W. — *„Zur Kenntnis der phosphoreszierenden Stoffe."* Chem. Ber., 37, p. 3407—3411, 1904.

Bei der Herstellung von Sidotscher Blende durch Fällen ammoniakalischer Chlorzinklösung mit Schwefelwasserstoff und Glühen des so erhaltenen Schwefelzinks bis zur Weissglut, beobachtete man, dass geringe Ver-

unreinigungen (Mangan, Blei, Alkalien) die Phosphoreszenz verhindern. Anderseits zeigte sich wieder, dass nur aus Chlorzink hergestellte Sidotsche Blende, und nicht ein aus anderen Zinksalzen gewonnenes Präparat fluoresziert.

Die Verff. finden, dass es die das käufliche Chlorzink verunreinigenden Chloride des Magnesiums und Natriums zusammen vorkommend sind, die gerade das aus Chlorzink gefällte Schwefelzink zur Phosphoreszenz befähigen.

Denn während Schwefelzink aus reinstem Zinkammoniumsulfat gewonnen, keine Phosphoreszenz zeigt, tritt solche sofort auf, als dem Zinkammoniumsulfat geringe Mengen von Magnesium- und Natriumchlorid zugemengt wurden.

Ferner weisen die Verff. nach, dass die von derartigen phosphoreszierenden Blenden ausgesandten Strahlen keine Becquerelstrahlen sind.

R. Kremann.

117. Schaum, K. — „*Versuch einer Systematik der Wirkung chemischer Agenzien auf photographische Schichten.*“ ZS. f. wissensch. Photogr., II. p. 205—213, 1904.

Der Verf. diskutiert den Mechanismus der Einwirkung von chemischen Individuen, von Elektronen und von Gasionen auf die photographische Platte.

Marburg, Universität. (Eing. 18. Oktober 1904.)

Autoreferat.

118. Schaum, K. und **Braun**, W. — „*Chemische Wirkungen auf photographische Schichten.*“ ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 285—290, 1904.

Die Verff. finden im Gegensatz zu P. Villard, L. Graetz und O. Dony-Hénault Ozon auch bei Abwesenheit von organischen Substanzen photographisch wirksam auf Bromsilberschichten.

Wasserstoffperoxyddampf zeigt eine bei steigender Temperatur sich periodisch ändernde Intensität der Einwirkung, wie an beigefügten Abbildungen zu erkennen ist.

Äthyläther- und Methylalkoholdämpfe, die Dämpfe über Persulfatlösungen und dergleichen haben (wohl infolge eines Gehaltes an Gasionen resp. an Wasserstoffperoxyd) kräftige Wirksamkeit.

Die genannten Dämpfe und in noch höherem Grade die flüssigen Systeme geben bei längerer Einwirkung solarisationsartige Umkehrungserscheinungen.

Marburg, Universität. (Eing. 18. Oktober 1904.)

Autoreferat (K. Schaum).

119. Braun, W. — „*Über die Natur des latenten Bildes.*“ ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 290—292, 1904.

Im Gegensatz zu Angaben von v. Lengyel findet Verf. kräftige photographische Wirksamkeit bei reinem Sauerstoff.

Werden unter sonst ganz gleichen Bedingungen 3 Stücke einer Platte in reinem Sauerstoff, in Luft und in Stickstoff belichtet, so ist das latente Bild bei der in Sauerstoff exponierten Platte am kräftigsten, bei der in Stickstoff belichteten am schwächsten. Danach ist eine Mitwirkung des Sauerstoffs bei der normalen Entstehung des latenten Bildes wahrscheinlich.

K. Schaum.

120. Miethe, A. — „*Über Zusatzsensibilisatoren.*“ ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 172—173, 1904.

Ein Zusatz von Chinolinrot zu den Sensibilisatoren aus der Klasse der Cyanine und Isocyanine vermindert allgemein, wie schon H. W. Vogel bei seinen Versuchen mit Azalin (= Cyanin + Chinolinrot) erkannt hatte, die ungünstigen (schleierbildenden) Eigenschaften dieser Farbstoffe.

K. Schaum.

121. Baekeland, L. — *„Zentrifugiertes Bromsilber für Bromsilberemulsionen.“* ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 174—179, 1904.

K. Schaum.

122. Lumière, L. und A. und **Seyewetz**, A. — *„Über Entwickelung bei Tageslicht.“* ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 179—184, 1904.

Ein Zusatz eines Gemisches von 100 Teilen wasserfreies Natriumsulfit + 15 Teilen Magnesiumpikrat („Chrysosulfit“) erteilt gewissen Entwicklern eine solch starke Färbung, dass in ihnen die Hervorrufung des Bildes in diffusem Tageslicht vorgenommen werden kann. Die Gelatine resp. das Papier werden nicht gefärbt. K. Schaum.

Chemie.

123. Wöhler, Lothar. — *„Die Oxyde des Platins.“* ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 40, p. 423—464, 1904.

Von den bisher beschriebenen Platinoxyden erwiesen sich als existenzberechtigt nur Platinoxydul, PtO, und sein Hydrat, sowie Platindioxyd, PtO_2, mit mehreren Hydraten von verschiedener Färbung. Die Oxyde $Pt_5O_{11} \cdot 11H_2O$ und $Pt_3O_4 \cdot 9H_2O$ zeigten sich als durch wechselnde Mengen basischen Nitrats verunreinigtes Dioxydhydrat. Das Platintetroxyd, Pt_3O_4, der Literatur besteht je nach der Darstellungstemperatur bald aus Oxydul, bald aus Dioxyd, meist aus einem wechselnden Gemisch beider. Das beschriebene Platinsesquioxyd, Pt_2O_3, erwies sich als Platindioxyd, verunreinigt mit Dioxydalkali. Die Ursache dieser Irrtümer liegt in dem Unterschied der Eigenschaften der beiden Oxyde in feuchtem und getrocknetem Zustande, der in Löslichkeit und Dissoziierbarkeit, beim Dioxyd auch in der Farbe, so gross ist, dass er andere Oxydationsstufen vortäuschen kann. Es wird dieser Unterschied in der Löslichkeit in Säuren und Alkalien durch die geringe Basizität und Azidität der amphoteren Platinoxyde erklärt, weil hierbei eine geringe Oberflächenenergieverringerung durch Wasserverlust infolge der nur geringen Lösungsenergie sehr ins Gewicht fällt. Durch den amphoteren Charakter ist auch die unvermeidliche und oft übersehene Verunreinigung mit basischen Salzen bedingt, so dass der Sauerstoffgehalt nicht, wie bisher, indirekt durch Gewichtsverlust beim Glühen, sondern direkt volumetrisch bestimmt wurde durch Glühen in CO_2 und Auffangen des O_2 über KOH.

Platindioxydhydrat $PtO_2 \cdot 4H_2O$ wurde nach Fremy aus H_2PtCl_6 durch Kochen mit NaOH und Neutralisation mit Essigsäure erhalten, nahezu weisser, kolloider Niederschlag, nur durch Zentrifugieren und Dekantieren auszuwaschen. Beim Trocknen an der Luft oder im Exsikkator wird er ockergelb — $PtO_2 \cdot 3H_2O$ —, auf dem Wasserbade rostgelb, dann umbrafarben — $PtO_2 \cdot 2H_2O$ —, bei 100° oder wenig darüber tiefschwarz — $PtO_2 \cdot H_2O$ —. Im frisch gefällten Zustande, feucht, ist es leicht löslich in $^2/_1$ n HCl, H_2SO_4, HNO_3, NaOH, konz. $C_2H_4O_2$ und NH_4OH. Wasserarm ist es in allen verdünnten und konz. Säuren und Basen unlöslich, selbst in Königswasser und konz. Salzsäure nur nach stundenlangem

Kochen löslich. Die verunreinigenden 1,3 % Alkali sind daher mit verdünnter H_2SO_4 herauszukochen. Das letzte Molekül Wasser ist durch langes Erhitzen auf 250° zum Teil entfernbar, völlig aber erst durch Zerstörung des Oxyds, sodass wasserfreies PtO_2 noch nicht hergestellt werden konnte. Platindioxyd ist ein starkes Oxydationsmittel. Organische Säuren, selbst Essigsäure, werden zu CO_2 und H_2O verbrannt unter Reduktion des Dioxyds zu Metall. Hydroperoxyd wird nur langsam zersetzt, Platindioxyd nur wenig hierbei reduziert. In Kohlendioxyd dissoziiert es bei etwa 300° schon sehr merklich in Sauerstoff und Platinoxydul, das erst bei 400° zerfällt, um so schneller, je wasserreicher es ist. Wasserfreies Platinoxydul — aus Platinschwamm und Sauerstoff vom Verf. dargestellt — zerfällt in Kohlendioxyd auch bei 420° noch nicht merklich. In Sauerstoff von Atmosphärendruck liegt der Punkt merklicher Zersetzung höher, für wasserfreies Platinoxydul erst zwischen 510 und 560°.

Platinoxydulhydrat, $Pt(OH)_2$, oxydiert sich feucht zu Dioxydhydrat, weshalb die Darstellung aus K_2PtCl_4 und NaOH in theoretischen Verhältnissen unter Ausschluss von Luft zu erfolgen hat. Es lässt sich frei von Chlorid und Natron herstellen. Es entspricht, im Exsikkator getrocknet, der Formel $PtO \cdot 2H_2O$. Das Wasser wird, wie beim Dioxyd, nur sehr schwer abgegeben. Selbst bei 250—300° geht das letzte Molekül nicht fort, und sogar bei 400° waren nach 14 Tagen nur 20 % desselben entwichen, während es wasserfrei nicht ohne Sauerstoffverlust zu erhalten ist. Die Farbe ist wasserarm und wasserhaltig ein schönes tiefes Sammetschwarz. Es ist, frisch gefällt, in verdünnter HCl und H_2SO_3, auch in konz. HNO_3 und ein wenig in konz. H_2SO_4 löslich, nicht aber in verdünnter, auch nicht in Laugen. Das bei 300—400° längere Zeit getrocknete Oxydul ist selbst beim kurzen Kochen mit Salzsäure und Königswasser nicht in Lösung zn bringen. Nach Zusatz von Platinchlorür als Katalysator tritt schneller Lösung ein, oder auch durch Autokatalyse, nachdem sich etwas davon gebildet hat. Das Oxydulhydrat zerfällt zum Teil beim Erhitzen im Augenblicke der Lösung in HCl in die beiden Seitenstufen, Platindioxyd und Platin, wie viele mittlere Oxydationsstufen. Platinoxydul oxydiert stärker als das Dioxyd. Wasserstoff wird ohne äussere Erwärmung verbrannt, Arsenigsäure und Jodwasserstoff oxydiert, durch Essigsäure wird das Oxydul völlig reduziert. Hydroperoxyd wird viel lebhafter zersetzt wie durch das Dioxyd, und das Oxydul wird unter besonderen Umständen dabei zu Metall reduziert. Platinoxydul ist auch Reduktionsmittel und lässt sich durch Permanganat zu Dioxydhydrat oxydieren.

Karlsruhe, den 15. Okt. 1904. Autoreferat.

124. Hauser, O. und **Vanino,** L. — *„Über das Wismuttetroxyd."* ZS. f. anorg. Chem., 39, p. 381—386, 1904.

Bei der Oxydation von Wismutoxyd in Kalilauge mit Chlor entstehen Gemische von Bi_2O_4 und Bi_2O_5, aus denen ersteres nur mit schlechter Ausbeute zu isolieren ist. Dagegen wird durch Kaliumferricyanid Bi_2O_3 in alkalischer Lösung nur bis zum Tetroxyd oxydiert.

$$Bi_2O_3 + 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = Bi_2O_4 + 2K_4FeCy_6 + H_2O \quad (I).$$

Diese Reaktion ist in der Hitze vorherrschend; in der Kälte findet auch die Reaktion

$$Bi_2O_4 + 2K_3FeCy_6 + 2KOH = Bi_2O_3 + 2K_4FeCy_6 + H_2O + O_2 \quad (II),$$

also eine Reduktion des Bi_2O_4 statt. Bei Anwendung von überschüssigem Oxydationsmittel wird durch Reaktion II die Ausbeute vermindert. Das

nach I erhaltene braunrote, kristallinische Produkt enthält, noch Kalium und Wasser. Bei der Behandlung mit 10—15 %iger HNO_3 in der Hitze wird der Kaliumgehalt entfernt und es verbleibt reines orangegelbes Wismuttetroxyd, das bei 100° die Zusammensetzung $Bi_2O_4 \cdot H_2O$ zeigt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, 2 Mole Wasser enthält. Bei 160 bis 170° wird es wasserfrei und ist dann braun. Wismuttetroxyd ist eine schwache Säure, die mit Alkalien Salze bildet und von wässerigem Ammoniak nicht angegriffen wird. Mit starken Säuren entstehen unter Reduktion Salze des Trioxydes. Es ist ein energisches Oxydationsmittel. Ein Wismuttetrachlorid konnte nicht erhalten werden. Koppel.

125. Guillet, L. — „*Propriétés et constitutions des aciers au molybdène.*" C. R., t. 139, p. 540—542, 1904.

Cette étude faite sur des aciers à teneurs comprises entre 0 et 15 pour cent de molybdène montre que pour les aciers perlitiques la charge de rupture et la limite élastique sont d'autant plus élevèes que la teneur en molybdène est plus grande.

Les allongements sont moyens et ces aciers ont une grande résistance au choc et une dureté assez élevée.

Ceux contenant le plus de carbone ont une haute charge de rupture et une limite élastique élevée. Ils sont durs et fragiles et les divers traitements (trempe, recuit etc.) donnent les mêmes résultats généraux que pour les aciers au tungstène. C. Marie.

126. Walker, J. W. and **Spencer,** A. — „*Some compounds of aluminium chloride with organic substances containing oxygen.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 1106—1110, 1904.

In connection with the work described in the two preceding papers, the authors have prepared a number of compounds of aluminium chloride with oxygen-containing substances:

Substance used	Probable formula of compound
Ether	$(C_2H_5)_2O,\ AlCl_3$
Anisole	$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5,\ AlCl_3$
Ethyl benzoate	$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5,\ AlCl_3$
Methyl mandelate . . .	$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3,\ 4AlCl_3$
Ethyl oxalate	$(CO_2 \cdot C_2H_5)_2,\ AlCl_3$
Ethyl malonate	$CH_2 \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2,\ AlCl_3$
Acetic acid	$CH_3 \cdot CO_2H,\ 4AlCl_3$
o-nitrotoluene	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2,\ AlCl_3$
m-dinitrobenzene . . .	$C_6H_4(NO_2)_2,\ AlCl_3$

Molecular weight determinations of the compound with o-nitrotoluene point to a high degree of association in that solvent.

E. W. Lewis.

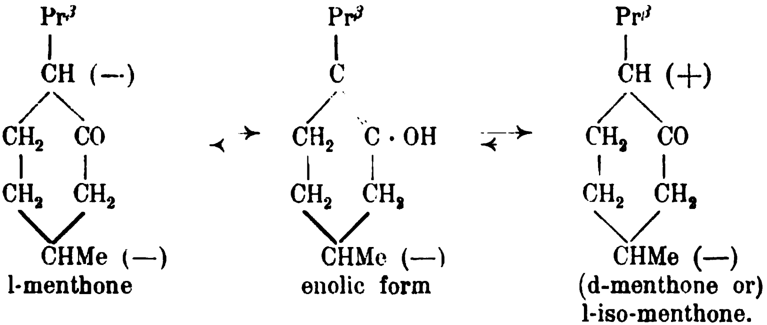
127. Tutin, F. and **Kipping,** F. S. — „*The four optically isomeric l-menthylamines and their salts.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 65—78, 1904.

This work was undertaken with the object of trying to obtain from an optically active base of a totally different type from hydrindamine and methylhydrindamine, which have been already investigated, (Kipping, Trans., 83, p. 873, 1903, and Tattersall and Kipping, Trans., 83, p. 918, 1903), isomerides corresponding to those obtained from these two bases. The authors show that so-called l-menthylamine, prepared by the reduction of

the oxime of „l-menthone", is a mixture of four optically isomeric menthylamines, three of these being present, however, in very small quantities in the mixture. The base obtained by the action of ammonium formate on l-menthone is a mixture of the same four isomerides but in different proportions.

l-Menthone, $[\alpha]_D - 26^0$ to $- 28^0$, is prepared by oxidation of menthol with dilute acid and bichromate at 30^0; when strong acid is used at 30^0 the so-called d-menthone $[\alpha]_D + 26^0$ to $+ 28^0$ is obtained. These two products are not, however, enantiomorphously related, as indicated by the differences in their physical properties, and particularly by the specific rotations of their oximes, $[\alpha]_D - 40{,}7^0$ to $- 42{,}5^0$ and $- 4{,}85^0$ to $- 6{,}67^0$ respectively. The conversion of „l-menthone" into „d-menthone", by the action of acids or of alcoholic solutions of alkalies, is to be considered as a partial racemisation, and not as an „inversion", in the light of the above facts as well as of the fact that d-menthone is optically active.

In the production of this partially racemic mixture only one asymmetric group probably undergoes change, through the enolic form:



The oxime of „l-menthone", prepared from it in alkaline solution, is doubtless a mixture of oximes derived respectively from the — — — + ketones: on reduction a third asymmetric group is produced and four optically isomeric menthylamines are formed, viz. — — — and — + — from the — — ketone, and — — + and — + + from the — + ketone.

The nomenclature of these isomerides is fully dealt with.

The separation was accomplished by fractionally crystallising the hydrochlorides, d-bromocamphorsulphonates, d-camphorsulphonates, formyl and benzoyl derivatives. E. W. Lewis.

128. **Purdie**, T. and **Irvine**, J. C. — *„The stereoisomeric tetramethyl methylglucosides and tetramethyl glucose."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1049—1070, 1904.

When the liquid dextro-rotatory pentamethylated glucose (α-methylglucoside tetramethylether), obtained by methylating α-methylglucoside with methyl iodide and silver oxide, was hydrolysed, and the resulting tetramethyl-glucose re-methylated, a laevorotatory, crystalline pentamethyl glucose (M. P. 42—43 ^{0}) was obtained (Trans. Chem. Soc., 83, p. 1021, 1903). This proves to be tetramethyl β-methylglucoside as already surmised. The relation between tetramethyl α- and β-methylglucosides with regard to rotatory power is the same as that between α- and β-methylglucosides, the α-compounds showing $[\alpha]_D + 147{,}4^0$ and $157{,}5^0$, and the β-compounds $- 11{,}6^0$ and $- 31{,}85^0$ respectively. The β-glucoside is readily hydro-

lysed by emulsin, the α-isomeride little if at all. Both isomerides are formed from tetramethyl-glucose by the silver oxide process, but the α-compound has not been isolated. A similar mixture, but one containing a higher proportion of α-isomeride is obtained when Fischer's hydrogen chloride method is used, the methylation being effected more readily than in the case of glucose itself. In the latter case, too, the α-derivative predominates in the product; but whereas a mixture containing 77 % of α-form is obtained by subjecting either methyl-glucoside to the action of methyl-alcoholic hydrogen chloride, no change of rotatory power and therefore no interconversion occurs when α-tetramethyl methylglucoside is heated with a similar acid solution. β-tetramethyl methylglucoside is hydrolysed more readily than the α-compound, 92 % of the former, against 74 % of the latter, being hydrolysed in 1 hour in parallel experiments.

The authors' previous observation that tetramethylglucose shows no mutarotation is now shown to have been due to the use of a method of purification which gave them an equilibrium mixture. Tetramethyl glucose exhibits all the ordinary phenomena of mutarotation both in aqueous and in other solutions. Adopting Lowry's view as to the nature of glucose solutions, the tetramethyl glucose exists in two forms α- and β-which readily undergo isodynamic change in solution resulting in the formation of an equilibrium mixture. In the non-ionising solvents in which it is soluble mutarotation occurs in the same sense as in water, but at a slower rate. Such solvents are benzene, carbon tetrachloride etc. Ionisation is therefore not essential to isodynamic change, and the supposition of an intermediate hydrate or acetal formation is inadmissible. The experiments are not decisive as to the effect of catalytic agents. The permanent rotations in non-ionising solvents are approximately the same as in water: water + 83,3°, EtOH 83,1°, C_6H_6 84,6°, $C_6H_5CH_3$ 84,1°, CCl_4 81,6°. The same holds apparently for the rotations of the α- and the β-forms, a result at variance with the generally observed effect of solvents on the composition of equilibrium mixtures. At temperatures below the melting point the α-form is stable, above that temperature the change $\alpha \longrightarrow \beta$ occurs, the final product being necessarily an equilibrium mixture. The β-form has not been isolated, but observations of the rotation of the rapidly cooled fused substances, show that it is not far below 76,3°. Calculation from the values for glucose as a strictly analogous case give a figure of the same order, viz. 73,5°. E. W. Lewis.

129. Irvine, J. C. and **Cameron,** A. — „*The alkylation of galactose.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 1071—1081, 1904.

This work constitutes an extension of the method of preparing alkylated sugars, by alkylation of the glucosides and subsequent hydrolysis (cf. Trans Chem. Soc., 83, p. 1021, 1903), to the case of galactose. The starting material was Fischer's α-methylgalactoside purified by recrystallisation from ethyl acetate. The effect of introducing methyl-groups on the rotatory power of galactose is given in the following table:

Solvent, water.

Galactose	$[\alpha]_D$ + 80,4°
α-methylgalactoside	+ 179,0°
tetramethyl methylgalactoside . .	+ 143,3°

But as the α-galactoside probably corresponds with α-galactose ($[\alpha]_D$ + 135°) the increase in this stage is not so great as indicated. The

rotatory power given for the tetramethyl compound is perhaps too low, as indications of the presence of some β-form were obtained.

Tetramethylgalactose, obtained from the galactoside by hydrolysis with hydrochloric acid, was not obtained crystalline. On distillation, or prolonged heating at 130°, the sugar behaved like β-galactose, the rotation in water, alcohol or benzene gradually increasing to a constant value which is different in the three solvents, and not identical as in the case of the corresponding glucose (cf. preceding abstract); the actual rotations are, in water + 109,5°, in alcohol + 67,61°, in benzene + 90°. The initial values of different preparations varied somewhat, but the permanent values were practically identical in aqueous solution. By methylation with silver oxide and methyl iodide, or by the hydrochloric acid method, a mixture of α- and β-tetramethyl methylgalactoside was obtained, but while the β-form preponderated in the former case, in the latter the α-derivative was in large excess (cf. preceding abstract).

The β-compound melts at 44—45° and closely resembles the corresponding β-glucoside. In alcohol $[\alpha]_D^{20} = -20{,}9°$; in water $[\alpha]_D^{20} = +30{,}7°$. It is readily hydrolysed by hydrochloric acid and also by emulsin. The α-form was not isolated, but a mixture showing $[\alpha]_D^{20}$ + 21,5° in alcohol was obtained by distillation. On hydrolysis the rotation exhibits a rise and fall, owing to the greater ease with which the β-form is hydrolysed.
E. W. Lewis.

130. **Maxson**, R. N. — *„Die Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Goldmengen.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 254 bis 259, 1904.

Zur Bestimmung kleiner Goldmengen haben Gooch und Morley (Am. J. Sc. [Sill], [4], 8, 261, 1899) die Reaktion

$$AuCl_3 + 3KJ = 3KCl + AuJ + J_2$$

vorgeschlagen, deren Zuverlässigkeit Rupp (Ber. chem. Ges., 35, 2011) bestritt, indem er besonders darauf hinwies, dass sehr kleine Goldmengen massanalytisch überhaupt nicht bestimmbar wären. Diesen letzteren Punkt hält der Verf. für ganz unzutreffend, wenn hinreichend verdünnte Standlösungen verwendet werden.

Auch die von Rupp behauptete Zersetzung des AuJ findet innerhalb der zur Titration des Jodes erforderlichen Zeit nicht statt, verläuft merkbar vielmehr nur sehr langsam.

Gooch und Morleys Methode ist demnach sehr brauchbar.

In saurer Lösung wird $AuCl_3$ — entgegen Rupp — überhaupt nicht reduziert.
Koppel.

Varia.

131. **Verneuil**, A. — *„Mémoire sur la reproduction artificielle du rubis par fusion.“* Ann. de Ch. et de Ph. (8 juin), p. 1—30, 1904.

Description détaillée du procédé de fabrication des rubis artificiels. L'alumine employée doit être aussi pure que possible et contient seulement environ 2,5 % d'oxyde de chrôme.

La fusion exige pour donner des résultats les précautions les plus minutieuses, pour éviter des fissures; elle nécessite un appareil compliqué dont on trouvera le dessin dans le mémoire.

Au point de vue cristallographique les rubis obtenus sont identiques aux rubis naturels. La seule différence due à l'état de fluidité incomplète

dans laquelle la fusion a été opérée consiste dans les bulles et stries que l'on rencontre. C. Marie.

132. Scarpa, O. — „*Alcune semplici forme di potenziometri.*" (Einige einfache Formen von Spannungsmessern.) L'Elettricista, No. 20. 1904.

Es werden einige neue einfache Formen von Spannungsmessern nach den Typen Fleming-Crompton und Feussner, die für den gewöhnlichen physikalischen und physikalisch-chemischen Gebrauch ganz praktisch sind, beschrieben.

Florenz, Phys. Laborat. des Istituto di studi superiori.

M. G. Levi.

133. Hugershoff, Fr. — „*Ein neuer Bürettenhalter.*" Mechan.. 12, p. 150, 1904.

Der Halter der Leipziger Firma benutzt zum Festklemmen der Bürette ein Druckstück, welches durch zwei Spiralfedern gegen die Bürette gedrückt wird. Ihre Teilung bleibt vollständig sichtbar. Ehlers.

134. Guarini, E. — „*Keimfreie Milch durch Elektrizität.*" Elektrochem. ZS., 11, p. 125—127, 1904.

Die Keimbefreiung der Milch ist ein Problem, das schon seit längerer Zeit als vollständig gelöst betrachtet wurde, das aber augenblicklich wieder sehr ernsthaft von allen Seiten aufgenommen wird. Durch Abkochen der Milch gelingt es zwar, die Keime abzutöten, doch erleidet hierdurch die Milch eine wesentliche Veränderung, die ihre Verdaulichkeit stark beeinträchtigt. Die bisherigen Versuche, mit Hilfe von Elektrizität Milch keimfrei zu machen, sind stets gescheitert. Neuerdings sind Guarini und Samarani dadurch zum Ziel gekommen, dass sie statt des bisher angewandten Gleichstromes Wechselstrom verwandten. Der Wechselstrom muss genügend stark sein, um die Zersetzung der Milch zu verhüten; die Stromstärke muss genügend sein, um ein Abtöten der Mikroben zu sichern; die Spannung des Wechselstromes muss genügend stark sein, um den Widerstand der Milch zu überwinden. Das Verfahren ist sehr einfach; der Apparat besteht aus einem nichtleitenden Gefäss und zwei platinierten Kohlenelektroden. F. Warschauer.

135. Bronn, J. — „*Über die beim Schmelzen von Glas mittelst Elektrizität und beim Heizen mit kleinstückigen Leitern (Kryptol) gemachten Erfahrungen.*" Elektrochem. ZS., 11, p. 144—149, 1904.

Die Anwendung der Elektrizität auf diesen Zweig der chemischen Technik knüpft sich bekanntlich vorwiegend an den Namen Becker und seiner Mitarbeiter. In vorliegendem Artikel werden die bezüglichen Patentschriften in historischer Folge besprochen. E. Abel.

Bücherbesprechungen.

136. Muller, P. Th., Professeur à l'Université de Nancy. — „*Lois fondamentales de l'Electrochimie.*" Un volume de l'encyclopédie de scientifique des Aide-Mémoire, 186 p., Paris, Gauthier-Villois, Manon et Cie., Editeurs. Prix Br. 2,50, Cart. 3 fr.

Sous un volume restreint l'auteur de cet aide mémoire a réussi à condenser dans une forme à la fois claire et précise toutes les principales lois qu'il est maintenant nécessaire de connaître en Electrochimie.

Les principales applications aux recherches de chimie pure ont été décrites soigneusement et pour chacune le développement théorique nécessaire est accompagné ou s'appuie sur un exemple numérique, ce qui permet au lecteur de se rendre compte de l'ordre de grandeur des phénomènes étudiés et de l'intérêt pratique que présentent ces méthodes; on peut citer dans cet ordre d'idées la détermination de la solubilité des sels peu solubles, l'étude de la constitution des colorants du triphénylméthane, etc. etc.

Cet aide-mémoire rendra les plus grands services à tous ceux qui sont désireux de se mettre au courant des méthodes électrochimiques.

C. Marie.

137. Soddy, Fr. M. A., Dozent a. d. Univ. Glasgow. — *„Die Radioaktivität, in elementarer Weise vom Standpunkt der Desaggregationstheorie aus dargestellt.“* Unter Mitwirkung von Dr. L. F. Guttmann übersetzt von Prof. G. Siebert. XII u. 216 S., mit 38 Abbild. u. 1 Taf., Leipzig. J. A. Barth, 1904. Preis geh. 5,60, geb. 6,40 Mk.

Das Originalwerk, dessen Übersetzung in deutscher Sprache jetzt hier vorliegt, ist bereits von anderer Seite (Phys.-Chem. Centralbl., I, p. 751) besprochen worden.

Deshalb mag hier nur kurz der Inhalt in den 12 Kapitelüberschriften summarisch nachgetragen werden:

Strahlungserscheinungen.
Die radioaktiven Elemente; Uran, Thor, Radium, Polonium und Aktinium.
Die elektrischen Eigenschaften der Gase.
Die Messung der Radioaktivität.
Die α-Strahlen, β-Strahlen und γ-Strahlen.
Uran X und Thor X.
Die radioaktive Emanation des Thors.
Die Theorie des Atomzerfalles.
Die radioaktiven Eigenschaften des Radiums.
Die materiellen Eigenschaften der Radiumemanation und ihre Umwandlung in Helium.
Die Energie der radioaktiven Umwandlung.
Ausblicke.

Dem sei nur hinzugefügt, dass der Verf. der Aufgabe, die er sich gestellt hat, nämlich allen, die sich für den Gegenstand interessieren, eine elementarer gehaltene, zusammenhängende Darstellung der Hauptargumente und der wichtigsten experimentellen Daten, durch welche die Resultate erzielt sind, vorzuführen, in glänzender Weise gerecht geworden ist.

Die deutsche Übersetzung ist daher mit Freuden zu begrüssen und jedermann als Einführung in das Studium der Radioaktivität aufs beste zu empfehlen.

Rudolphi.

138. Hamburger, H. J. — *„Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften.“* Band II. X + 516 Seiten, 2 Tafeln, 16,00 Mk. Band III. XIII + 508 Seiten, 1 Tafel, 16,00 Mk. J. F. Bergmann, Wiesbaden, 1904.

Dem im Jahre 1902 erschienenen ersten Bande des umfassend angelegten Hamburgerschen Werkes sind in diesem Sommer die beiden vorliegenden letzten Bände gefolgt. Die ursprüngliche Absicht des Autors war es, das Werk in zwei Bänden erscheinen zu lassen, allein der grosse Zufluss an Material gerade in den letzten Jahren nötigte ihn dazu, das

Werk auch noch auf einen dritten Band auszudehnen. Man wird gern einräumen, dass es dem Verf. so allerdings gelungen ist, sein Thema wirklich erschöpfend zu behandeln. Es dürfte sich kein Gebiet der Medizin oder ihr nahestehender Naturwissenschaften, auf dem man sich physikalisch-chemischer Methodik bedient hat, finden lassen, das nicht ausführlichst berücksichtigt worden ist. Eine Übersicht der behandelten Themata soll das in Kürze zeigen: Während sich der erste Band nach Darlegung der allgemeinen physikalisch-chemischen Grundlagen mit der Physiologie und Pathologie des Blutes beschäftigte, behandelt der

II. Band die osmotischen Verhältnisse des zirkulierenden Blutes nach verschiedenen Eingriffen, die Lymphbildung, Ödem und Hydrops, die Resorption, Harn und die sonstigen Sekrete und ihre Abscheidung, schliesslich den Reaktionsverlauf und die elektrochemische Aziditätsbestimmung,

der III. Band das osmotische Verhalten verschiedener isolierter Zellen, einen kurzen Abriss über Kolloide und Fermente, Muskel- und Nervenphysiologie, Ophthalmologie, Geschmack, Embryologie, Pharmakologie, Balneologie, Bakteriologie und Histologie.

Ein ausführliches Sach- und Namenregister für alle drei Bände bildet den Abschluss.

Auf jedem der oben genannten Gebiete bringt das Buch nicht nur eine kurze Übersicht des Geleisteten, sondern auch eine ausführliche Darstellung der Methodik, eine genaue Wiedergabe der wissenswerten Zahlen und wichtigen Tabellen aus den Originalarbeiten. Es ist eben zugleich, wie es der Verf. auch gedacht hat, „ein Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden"; diese sind so eingehend beschrieben und mit Abbildungen erläutert, dass sich eine Einsicht der Originalarbeiten beinahe erübrigen wird. In seiner ausführlichen und klaren Darstellung wird das Buch dem Mediziner als elementares Lehrbuch der physikalischen Chemie und später als ein zuverlässiges und umfassendes Nachschlagewerk dienen können. Dem physikalischen Chemiker wird es in seiner umfassenden Anlage zeigen, eine wie grosse und wie bedeutende Anwendung heute schon seine Wissenschaft in der Medizin findet; es wird ihm gleichzeitig vielseitige Anregung geben, sowohl neue Probleme zu behandeln, als auch die bisher angewandten Methoden zu verbessern und zu verschärfen.

H. Aron.

139. „*Vier- und fünfstellige Logarithmentafeln nebst einigen physikalischen Konstanten.*" 24 S., Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1904. Preis kart. —,80 Mk.

Die vorliegenden Tafeln sind auf vielfach geäusserten Wunsch, Logarithmen der Zahlen allein, ohne die Logarithmen der trigonometrischen Funktionen zu besitzen, herausgegeben. Ihre Aufstellung und Revision haben die Herren Holborn und Scheel in Charlottenburg besorgt.

Die Zahl der auf zwei Seiten beigegebenen physikalischen Konstanten ist eine sehr geringe, die dabei getroffene Auswahl nach Ansicht des Ref. eine etwas sonderbare: während z. B. für Elemente wie Phosphor und Schwefel die linear. Ausdehnungskoeffizienten und spezifischen Wärmen gegeben werden, sucht man selbst für Glas die entsprechenden Daten vergeblich.

Da nun die Lehrbücher der praktischen Physik neben vierstelligen Logarithmen gewöhnlich 5—10mal mehr an physikalischen Konstanten enthalten, kann der Ref. den Zweck und Nutzen, den diese Tafeln haben bezw. bringen sollen, nicht recht einsehen.

Rudolphi.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 1. Februar 1905. No. 3.

Physik.

140. Sarasin, Ed., **Tommasina,** Th. et **Micheli,** F. J. — *„Sur la genèse de la radioactivité temporaire.“* C. R., t. 139, p. 917—920, 1904.

Ces recherches conduisent à admettre qu'une relation très intime semble exister entre l'ionisation et la genèse de la radioactivité temporaire. Ces deux phénomènes doivent être reversibles, c'est-à-dire que la radioactivation des corps semble due à l'absorption ou à la simple adhérence instable d'une émanation qui se forme pendant l'ionisation des gaz, et peut-être la constitue et que la radioactivité consiste dans la perte par rayonnement de cette émanation adhérente aux corps radioactives, émanation émise continuellement par les corps radioactifs et qui provoque à son tour l'ionisation des gaz. C. Marie.

141. Burton, E. F. — *„A Radioactive Gas from Crude Petroleum.“* Phil. Mag. (6), 8, p. 498—508, 1904.

The author gives the following summary of the results of his investigations:

1. Fresh crude petroleum has been found to contain a strongly radioactive gas which is similar in its rate of decay, and also in the rate of decay of the induced radioactivity which it produces, to the emanation from radium, and to the emanations obtained by a number of experimenters from mercury and from certain waters fresh from the earth.
2. This radioactive gas decays approximately according to an exponential law, folling to half value in 3,125 days.
3. It produces an induced radioactivity whose rate of decay is such that it falls to half value in about 35 minutes.
4. There are indications of the existence in crude petroleum of slight traces of a radioactive substance more persistent than the radium emanation. W. W. Taylor.

142. McClelland, J. A. — *„Über die von Radium ausgesandte Emanation.“* Physik. ZS., 5, p. 538—542, 1904.

Die Arbeit beschäftigt sich mit der trotz einiger Beobachtungen Rutherfords über denselben Gegenstand noch nicht als gelöst zu betrachtenden Frage, ob die Emanationsteilchen elektrisch geladen sind oder nicht. Es ist nämlich sehr wichtig, über diesen Punkt volle Gewissheit zu haben, wenn man sich eine Vorstellung darüber bilden will, in welcher Weise das Radiumatom zerfällt. Der Verf. zeigt zunächst experimentell, dass ein Quadrantelektrometer, welches noch eine Ladung von 24×10^{-14} elektromagnetischen Einheiten zu messen gestattet, keinen merklichen Ausschlag gibt, wenn er es mit einer Metallbüchse verbindet, in welche mit Radiumemanation gesättigte Luft einströmt, und dass dies Resultat — bei Wahrung aller notwendigen Vorsichtsmassregeln — sich nicht ändert, wenn die Empfindlichkeit des Elektrometers auf das Zehnfache gesteigert wird. Daraus geht hervor, dass die Emanation keine Ladung zeigt; es bleibt aber noch die Frage, ob nicht eine eventuelle Ladung geringer sein könnte, als dass sie durch den beschriebenen Versuch erkannt werden kann. Der

Verf. sucht dies dadurch zu berechnen, dass er die Annahme macht, dass jedes Emanationsteilchen eine Ladung habe gleich derjenigen, welche von einem Gasion mitgeführt wird. Dann folgt aus der Kenntnis des Sättigungsstroms für die durch die Emanation ionisierte Luft im Versuchsgefäss, dass die Emanation entweder ungeladen ist, oder dass jedes Emanationsteilchen durch seine Strahlung zum mindesten 12000 Ionen in der Sekunde erzeugen muss.

Nun ist guter Grund vorhanden zu der Ansicht, dass nur ein geringer Bruchteil aller Emanationsteilchen in jedem Augenblick als Strahlungs- und Ionisierungszentrum wirkt, und zwar nur derjenige Teil, der in diesem Augenblick eine Veränderung erleidet. Dann muss also jedes Emanationsteilchen, wenn es an die Reihe kommt zu zerfallen, in jeder Sekunde bedeutend mehr Ionen im Minimum erzeugen als früher und zwar, wie aus der bekannten Konstante des Abklingens der Emanation folgt, 6×10^9, angenommen dabei, dass es geladen ist. Dies ist aber aus mehreren Gründen sehr unwahrscheinlich, so dass wohl endgültig geschlossen werden darf, dass die Emanation nicht geladen ist.

Diese Tatsache ist von grosser Bedeutung für unsere Auffassung über die Art und Weise, in welcher das Radiumatom zerfällt. Das Radiumatom sendet positiv geladene Teilchen — die α-Strahlen — aus, und die Emanationsteilchen können nicht der dann verbleibende Rest des Atoms sein, weil sie sonst negativ geladen sein müssten. Das Atom muss also eine gleichgrosse negative Ladung abgegeben haben, sei es nun durch Emission negativer Teilchen oder auf eine andere, unbekannte Weise.

A. Becker.

143. Böhm-Wendt, C. — *„Über die Ionisation verschiedener Gase und Dämpfe durch Poloniumstrahlen.“* Physik. ZS. 5, p. 509—511, 1904.

Rutherford und McClung haben für die Strahlen von Uranoxyd experimentell festgestellt, dass die Grösse der in verschiedenen Gasen bei vollkommener Absorption der Strahlen erzielten Ionisation unabhängig ist von der Gasart, so dass in diesem Falle alle Gase den gleichen Wert des Sättigungsstroms geben. Die Verf. hat analoge Messungen mit Poloniumstrahlen vorgenommen und findet auch hier dasselbe Resultat für den Fall vollkommener Absorption der Strahlen, während bei nicht völliger Absorption die Ionisation, wie zu erwarten, von der Gasdichte abhängig ist. Ätherdampf zeigt ein von den übrigen Gasen abweichendes Verhalten.

A. Becker.

144. Riecke, E. und **Stark,** J. — *„Wanderung von Metallionen im Glimmstrom in freier Luft; Demonstrationsversuche.“* Physik. ZS. 5, p. 537—538, 1904.

Nach der Ansicht von Stark sind die positiven Atomreste als Träger der Linienspektren anzusehen; die charakteristische Lichtemission eines Metalldampfes ist also auf dem Wege der positiven Metallionen zu erwarten. Dies bestätigen die schönen hier mitgeteilten Versuche. In den zwischen zwei Kupferelektroden brennenden 1—2 cm langen Lichtbogen wurden Perlen aus LiCl, NaCl oder ähnlichen Salzen eingeführt, und den Gegenstand der Beobachtung bildete die Verteilung der durch die Metalle erzeugten Färbung der Flamme. Wurde die Perle in der Nähe der Kathode in den horizontalen Bogen oder Glimmstrom eingeführt, so beschränkte sich die charakteristische Färbung auf einen kleinen Bereich in der Nähe der Kathode, befand sich die Perle dagegen in der Nähe der Anode, so wurde das Metall durch den ganzen Glimmstrom hindurch nach der Kathode trans-

portiert. Noch viel auffallender ist die Erscheinung bei vertikalem Lichtbogen, wo die Färbung der sehr starken Strömung der heissen Gase entgegen bis zur Kathode ging, wenn diese unten und die Perle in der Nähe der Anode sich befand. A. Becker.

145. Warburg, E. — *„Über die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen."* Ann. d. Phys. (4), 13, p. 464—476, 1904.

Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, die physikalischen Bedingungen zu finden, von denen die Menge der durch stille Entladungen erzeugten Ozonmenge aus Luft oder Sauerstoff abhängt. Da die elektrische Entladung auf Sauerstoff ozonisierend, auf Ozon desozonisierend wirkt, so war es notwendig, dass der hervorgebrachte Ozongehalt relativ klein war. Vom Verf. selber wurde die Wirkung der Entladung von einer Spitze gegen eine Fläche untersucht, während Hr. Gray gleichzeitig die Entladung im Siemensschen Ozongeneratur untersuchte.

Die Ergebnisse der Arbeit sind folgende. Ist die Spitze negativ, so ist die erzeugte Ozonmenge pro Coulomb bei gleicher Stromstärke unabhängig vom Potential der Spitze; sie sinkt langsam mit wachsender Stromstärke. Bei positivem Spitzenpotential ist die Ozonisierung zunächst kleiner als bei negativem, die Ozonmenge pro Coulomb geht jedoch mit wachsender Stromstärke rasch in die Höhe. Diese Erscheinung hing augenscheinlich mit der Entwickelung eines positiven Büschels zusammen. Aus den Versuchen ist zu schliessen, dass die Ozonisierung nicht auf einer der Elektrolyse ähnlichen direkten Wirkung beruht, sondern durch die bei der Entladung auftretenden Kathodenstrahlen und ultravioletten Strahlen hervorgebracht wird. W. Kösters.

146. Schneider, F. — *„Thermoelektrische Kräfte in einem erwärmten Draht."* Elektrotechn. ZS., 25, p. 233—234, 1904.

147. Déguisne, C. — *„Über thermoelektrische Versuche."* Elektrotechn. ZS., 25, p. 423—424, 1904.

In dieser und in der vorstehend erwähnten Arbeit wird die von Egg-Sieberg veröffentlichte Theorie über die Entstehung von Thermoströmen in einem erwärmten Drahte (Elektrotechn. ZS., 1900, p. 619), der zufolge die elektromotorische Kraft des Stromes im unsymmetrischen Temperaturgefälle zu beiden Seiten der Erwärmungsstelle ihre Ursache habe, diskutiert und insbesondere in bezug auf die beweisende Sicherheit der von Egg-Sieberg gezogenen Schlüsse berichtigt. E. Abel.

148. Eisler, H. — *„Über den Zusammenhang zwischen Lichtstärke und Temperatur."* Elektrotechn. ZS., 25, p. 188—191, 1904.

Die Lichtstärke H_λ einer homogenen Strahlung mit der Energie E_λ und der Wellenlänge λ ergibt sich aus der Formel

$$H_\lambda = A_\lambda \cdot E_\lambda,$$

wenn mit A_λ die von Langley für verschiedene Farben (Wellenlängen) bestimmten Stärken der Lichtempfindung ausgedrückt werden, die durch gleiche Energiebeträge hervorgerufen werden. Unter der Annahme, dass die resultierende physiologische Wirkung eines Farbengemisches gleich der Summe der Einzelwirkungen sei, gelangt man unter Benutzung der Wien-Planckschen Formel, die die Energie der schwarzen Strahlung bestimmter Wellenlänge und bestimmter Temperatur als Funktion dieser beiden Grössen

berechnen lässt, und durch bei festgehaltener Temperatur ausgeführter Integration zwischen den die Grenzen des sichtbaren Spektrums kennzeichnenden Wellenlängen zu einer Beziehung zwischen Lichtstärke und Temperatur, die entsprechend den von Lummer und Kurlbaum bezüglich der Lichtemission des Platins erhaltenen Resultaten ein ungemein rasches Anwachsen der Lichtstärke mit der Temperatur erkennen lässt. Bringt man diese Beziehung auf die bekannte Form

$$\frac{H_1}{H_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^x,$$

so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den von Lummer und Kurlbaum an Platin gemachten Beobachtungen, so dass in der Tat der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass die Strahlung des schwarzen Körpers und des Platins im sichtbaren Gebiet in gleichem Masse von der Temperatur abhängig ist. Gleichzeitig bestätigt sich hierdurch die oben gemachte Annahme, dass die physiologische Wirkung zusammengesetzten Lichtes (die Lichtstärke) gleich der Summe der Einzelwirkungen der in ihm enthaltenen Wellenlängen ist.

Die Diskussion der erhaltenen Daten an der Hand des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes führt zu der Bedingung, dass bei der Glühlampe, bei der nahezu die ganze zugeführte Energie in Strahlung umgesetzt wird, die Lichtstärken sich rund wie die dritten Potenzen der aufgewandten Energien verhalten müssen, ein Resultat, das die Erfahrung gut bestätigt. Die maximale Lichtökonomie beträgt für jene Wellenlänge, für die das menschliche Auge die grösste Empfindlichkeit besitzt ($\lambda = 0{,}53\ \mu$), 65 Hefnerkerzen pro Watt.

Soll das Licht jedoch in seiner spektralen Verteilung dem des Sonnenlichtes möglichst nahe kommen, so wäre höchstens eine Ökonomie von 27 Hefnerkerzen pro Watt erzielbar, ein Kraftverbrauch, von dem wir allerdings schon aus dem Grunde noch sehr weit entfernt sind, weil bei den heute bestehenden Lichtquellen ein grosser Teil der zugeführten Energie in unsichtbare Strahlung umgesetzt wird. Luminiszenzprozesse kämen den idealen Forderungen bekanntlich noch am nächsten. E. Abel.

Stöchiometrie.

149. Berthelot, D. — *„Über den wahrscheinlichsten Wert der für den Zustand vollkommener Gase charakteristischen Konstante R.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 10. p. 621—629, 1904.

Während man sich bisher damit begnügte für R das Mittel der aus Untersuchungen an den sog. permanenten Gasen erhaltenen Werte anzunehmen, unternimmt es der Verf., jetzt den wahrscheinlichsten Wert für diese Konstante zu ermitteln. Er lässt sich dabei besonders durch den zuerst von Regnault ausgesprochenen Gedanken leiten, dass das Verhalten der permanenten Gase sich um so mehr einem normalen Grenzzustand nähert, je mehr der Druck p gegen Null konvergiert. Es liegt also ein Fehler vor, wenn bisher zur Ermittelung von *R* fast nur Versuche bei Atmosphären druck angestellt wurden. Die zu der Berechnung von *R* nötigen Einzeldaten sind folgende:

1. Das Molekulargewicht eines Gases, berechnet aus den durch chemische Analysen ermittelten Atomgewichten.
2. Das Gewicht eines Liters Gas bei 0°, 760 mm Hg-Druck im Meeresniveau und 45° geographischer Breite.

3. Die mittlere Kompressibilität des Gases zwischen 0 und 1 Atmosphäre.

So brechnet sich das Volumen, welches ein Grammmolekül eines Gases im vollkommenen Zustand bei 760 mm Hg im Meeresniveau und 45° geographischer Breite einnimmt, zu Vo = 22,412 l. Die absolute Temperatur des schmelzenden Eises ergibt sich zu 273,09° und der wahrscheinlichste Wert für *R* ist 0,08207. G. Just.

150. Kohn-Abrest. — „*Sur le poids atomique de l'aluminium.*" C. R., t. 139, p. 669—671, 1904.

La méthode est basée sur la pesée de l'eau qui résulte de l'hydrogène dégagé par l'attaque du métal au moyen d'acide chlorhydrique.

Elle a donné pour résultat 27,09. C. Marie.

151. Guye, Ph. A. et **Pintza,** A. — „*Densité du protoxyde d'azote et poids atomique de l'azote.*" C. R., t. 139, p. 677, 1904.

Les mesures donnent pour le poids du litre normale de protoxyde d'azote (0° 1 atm., niveau de la mer, 45° de latitude) la valeur 1,97788 gr.

Par comparaison avec l'acide carbonique on en déduit pour N la valeur 14,113.

Ce nouveau résultat est d'accord avec ceux obtenus précédemment (C. R., t. 138, p. 1113 et 1494 et t. 139, p. 49); il montre que le poids atomique de la table internationale pour 1904 (N = 14,04) est trop élevé. C. Marie.

152. Hoitsema, C. — „*Die Dichte von Goldkupfer- und Goldsilberlegierungen.*" ZS. f. anorg. Ch., Bd. 41, p. 63—67, 1904.

Die Dichten wurden bestimmt für gegossene Legierungen; durch mechanische Bearbeitung werden die Werte etwas verändert.

Goldkupfer		Goldsilber	
Goldgehalt in ‰	d 15°/4°	Goldgehalt in ‰	d 15°/4°
1000	(19,26)	1000	(19,26)
917	17,35	917	18,08
833	15,86	843	16,96
750	14,74	750	16,03
583	12,69	667	15,07
250	10,035	583	14,24
0	(8,7)	500	13,60
		417	13,00
		333	12,38
		250	11,78
		167	$11,28_5$
		0	$(10,4_5)$

Die älteren Werte von Roberts-Austen (Au-Cu) und Matthissen (Au-Ag) stimmen mit den gefundenen gut überein. Berechnet man die Dichte der Legierungen nach der Mischungsregel aus der Dichte der Komponenten, so weichen die berechneten Zahlen nur wenig von den experimentell ermittelten ab. Die Kurven, welche die angeführten Zahlen darstellen, sind nach unten schwach konvex; es findet also beim Legieren von Gold mit Kupfer und Silber eine schwache Volumenzunahme statt. Im übrigen verlaufen die Kurven ohne Knicke, woraus zu schliessen ist, dass irgend welche chemischen Verbindungen zwischen diesen Metallen nicht auftreten.

Dieser Schluss steht im Einklang mit den Ergebnissen aller anderen Untersuchungen. Koppel.

153. Schenk, R. und **Ellenberger,** E. — *„Über eine Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen."* Chem. Ber., 37, p. 3443 bis 3453, 1904.

Bisher bot es eine grosse Schwierigkeit, Tautomerie an flüssigen Substanzen nachzuweisen. Es gelingt dies jedoch nach den Untersuchungen der Verff. sehr leicht mit Hilfe der Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie bei verschiedenen Temperaturen. Die molekulare Oberflächenenergie ist für alle normalen Flüssigkeiten, von der Assoziation abgesehen, eine Konstante, wenn man Temperaturen wählt, die um eine gleiche Anzahl von Temperaturgraden vom kritischen Punkt entfernt sind. Für die Abhängigkeit von der Temperatur gibt die Formel:

$$\gamma (Mv)^{\frac{2}{3}} = k \cdot (\tau - t - d),$$

worin τ die kritische, t die Beobachtungstemperatur, d ein Korrektionsglied von ca. 5° und k den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bedeutet.

Stellt man nun die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie von der Temperatur graphisch dar, erhält man für verschiedene Flüssigkeiten sowohl als auch für die beiden tautomeren Formen A und B einer Substanz Gerade, die einander parallel sind, da in der obigen Formel ja nur die Werte der kritischen Temperatur τ verschieden sind.

Bei einer Substanz, die in zwei tautomeren Formen vorkommt, sind 3 verschiedene Intervalle zu unterscheiden. Dasjenige, in dem A allein beständig ist, dasjenige, in dem B allein besteht, und das zwischen beiden anderen liegende Intervall, in dem A neben B existieren kann.

In beiden erstgenannten Intervallen hat der Temperaturkoeffizient seinen normalen Wert von 2,12 Eh. pro Temperaturgrad. Beim Übergang der Form von höherer kritischer Temperatur in die niedrigere mit der Temperatursteigerung wird der Temperaturkoeffizient im mittleren Intervall durch ein Maximum gehen und dann den anfänglichen normalen Wert 2,12 wieder erreichen. Umgekehrt wird dann, wenn bei Temperatursteigerung die Form von niedrigerer kritischer Temperatur in die höhere übergeht, der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie ein Minimum durchlaufen.

Einen Fall der ersten Art bildet das Dibenzoylaceton, einen der zweiten das Acetylaceton. Acetessigester zeigt bis zu Temperaturen von 140° keine Änderung der Temperaturkoeffizienten, was darauf hindeutet, dass es bei den untersuchten Temperaturen nur in der einen, der Ketoform, existiert, in Übereinstimmung mit auf anderen Wegen gefundenen Erfahrungen.

Die Verff. hoffen, diese Methode mit Erfolg zum experimentellen Nachweis der Tautomerie der Blausäure verwenden zu können.

R. Kremann.

154. Malfitano, G. E. — *„Sur l'état de la matière colloïdale."* C. R., t. 139, p. 920—922, 1904.

Les propriétés des colloïdes étudiés par J. Duclaux (Thèse de Doctorat, Paris, 1904) amènent l'auteur à considérer la matière colloïdale comme constituant un système formé d'un électrolyte dissocié en ions et de molécules insolubles groupées autour de ces ions. C. Marie.

155. Herz, W. und **Knoch**, M. — *„Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. I. Löslichkeit in Azeton-Wassergemengen.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 315—324; im Auszug Verh. d. D. Physik. Ges., 6, p. 221—223, 1904.

Die Löslichkeitsbestimmungen sind in der folgenden Tabelle derart dargestellt worden, dass unter „Wasser“ die in 100 ccm Lösungsmittel enthaltene Kubikzentimetermenge Wasser, unter „Azeton“ die entsprechende Kubikzentimetermenge Azeton und unter der chemischen Formel die gelöste Millimolzal des untersuchten Stoffes in 100 ccm Lösung steht.

Wasser	Azeton	$^1/_5$ $KMnO_4$ bei 13°	KCl bei 20°	$B(OH)_3$ bei 20°	$^1/_2$ $C_4H_6O_4$ bei 20°	$^1/_2$ $Ba(OH)_2$ bei 25°
100	0	148,5	410,5	79,15	107,8	55,08
90	10	162,2	351,7	—	127,4	31,84
80	20	177,3	286,6	81,71	155,8	17,79
70	30	208,2	223,7	83,35	186,7	9,1
60	40	257,4	166,5	82,74	225,4	4,75
50	50	289,7	115,4	87,6	254,3	1,54
40	60	316,8	71,2	76,4	275,7	0,48
30	70	328	38,5	67,6	278,5	0,08
20	80	312,5	12,9	55,05	265,3	—
10	90	227	2	—	201,9	—
0	100	67,6	—	8,06	51,5	—

Die Löslichkeitskurven verlaufen bei $KMnO_4$, $B(OH)_3$ und $C_4H_6O_4$ analog, indem bei einem gewissen Azetongehalt ein Maximum auftritt, während in reinem Azeton die Löslichkeit geringer als in reinem Wasser ist. KCl und $Ba(OH)_2$ zeigen bei Azetonzusatz stetig ein Fallen der Löslichkeit.

Eine besondere Behandlung erfordern die Löslichkeiten von Kochsalz und Rohrzucker, weil bei diesen durch stärkeren Azetonzusatz sich zwei Phasen ausbilden und Schichten auftreten; ebenso erhält man Schichtenbildung, wenn man von reinem Azeton und Kochsalz bezw. Zucker ausgeht und Wasser zusetzt.

Löslichkeit von NaCl bei 20°.

Wasser	Azeton		NaCl
100	0		537,9
90	10		464,6
80	20		394.8
70	30		330,1
68 bis 13	32 bis 87	2 Phasen	untere Schicht 308,5 obere „ 7,7
12	88		7,3
11	89		5,6
10	90		4,3

Löslichkeit des Rohrzuckers bei 25°.

Wasser	Azeton	Rohrzucker
100	0	89,8 g
80	20	76,7 g
70	30	72,1 g
60	40	59,3 g
55	45	52,5 g

Hier beginnt wiederum die Schichtenbildung. Die Löslichkeit des Zuckers in reinem Azeton ist sehr gering. Bei 80 Azeton auf 20 Wasser beginnt wieder die Schichtenbildung.

Ähnliche Schichtenbildungen sind früher bereits mehrfach — zuerst von J. Traube und O. Neuberg — beobachtet worden.

Für die Löslichkeit in Wasser-Alkoholgemengen hat Bodländer vor mehreren Jahren für solche Stoffe, die nur in Wasser und nicht in Alkohol löslich sind, die Beziehung $\frac{W}{\sqrt[3]{s}} =$ konst. abgeleitet, wobei W die Grammmenge Wasser und s die gelöste Grammmenge Substanz in 100 ccm Lösung darstellen. Zum Versuch, ob dieser Ausdruck auch für die Azeton-Wassergemenge konstant wird, wählten wir die Löslichkeiten von Rohrzucker und Barythydrat.

Bei Rohrzucker stimmt die Bodländersche Konstante vorzüglich; beim Barythydrat dagegen steigt der Ausdruck $\frac{W}{\sqrt[3]{s}}$ sehr rasch mit steigendem Azetonzusatz. Diese Abweichung liegt wahrscheinlich daran, dass das Azeton in diesem Falle nicht einfach als Verdünnungsmittel des lösenden Wassers wirkt, sondern einen spezifischen Einfluss ausübt, wie auch der kolossale Abfall der Löslichkeit bei geringem Azetonzusatz zu erweisen scheint.

Die Untersuchungen der Löslichkeiten in Azeton-Wasser, Alkohol-Wasser und Glycerin-Wasser werden fortgesetzt.

Breslau, Chem. Inst. d. Univ. (Eing. 25. Oktober 1904.)

Autoreferat (W. Herz).

156. Cantoni, H. et Mlle **Zachoder.** — „*Sur la solubilité des tartrates alcalino-terreux dans l'eau.*“ Bull. Soc. Chim. (3), t. 31, p. 1121—1124, 1904.

Les résultats obtenus sont les suivants (en grammes de sel dissous dans 100 cm³ de solution):

t⁰	Tartrate de Strontium $C_4H_4O_6Sr + 3\,H_2O$	Tartrate de calcium $C_4H_4O_6Ca + 4\,H_2O$	Tartrate de baryum $C_4H_4O_6Ba$
	gr	gr	gr
0	0,1121	0,03652	0,02050
5	0,1300	0,03750	0,02233
10	0,1490	0,04010	0,02419
15	0,1738	0,04250	0,026029
20	0,2001	0,04750	0,02786
25	0,2240	0,05250	0,02969
30	0,2520	0,06310	0,031528
35	0,2885	0,07500	0,033361
40	0,3280	0,08750	0,035194
45	0,3675	0,09940	0,037037
50	0,4070	0,11000	0,03887
55	0,4465	0,11750	0,040703
60	0,4860	0,12625	0,043963

C. Marie.

157. Colson, A. — *„Sur la complexité des sulfates dissous."* C. R., t. 139, p. 857—859, 1904.

Considération sur l'abaissement du point de congélation de solutions de sulfates (de cuivre, de magnésie, de zinc).

Ces considérations amènent l'auteur à conclure que les sulfates de métaux bivalents en solution sont formés de deux molécules dont le mode d'assemblage peut être donné par

$$HSO_4 - M - O - M - SO_4H.$$

C. Marie.

158. Patterson, J. S. — *„The Influence of Solvents on the Rotation of optically-active Compounds. Part VI. The relationship between solution-volume and rotation of the alkyl and potassium alkyl tartrates in aqueous solution."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1153—1158, 1904.

It is found that the molecular solution volume of the alkyl tartrates examined (methyl, ethyl and n-propyl) in aqueous solution at 20°, appears to have a minimum value at a concentration of about p = 10 (gm substance per 100 gm. solution) the values in the case of ethyl tartrate being approximately:

p.	M. S. V.	p.	M. S. V.
0 (by extrapolation)	160,1 c.c.	25	160,2
2	159,9 „	50	163,3
5	159,7 „	75	166,6
10	159,5 „	100 (mol.-volume)	170,9

This is explained as being due to the fact that at that concentration the volume change is almost certainly the sum of two changes, one in the solvent and one in the solute, whereas it is ascribed, by the method of calculation, entirely to the solute.

The following table summarises the results obtained, the „total volume change" being the difference between the molecular volume, and the molecular solution volume at infinite dilution neither of which values is, probably, influenced by change in the solvent.

	Total volume change	$\frac{\text{vol. change} \times 100}{\text{mol. vol.}}$	Total rotation change	Rotation change per 1 cc. vol. change per mol.
Methyl tartrate	7,5 cc.	5,63 cc.	34,82°	4,64°
Ethyl „	10,8 „	6,32 „	39,50°	3,66°
n-Propyl „	14,2 „	6,90 „	33,34°	2,35°

The total volume change may be regarded as being due to the change from the internal pressure acting on the molecules when dissolved in molecules of their own kind, to that exerted on them when under the influence of the internal forces of water. The internal forces of the three ethers being almost certainly different, differences in their volume changes were to be expected. The rotation changes are equally in accordance with expectation, since the asymmetry of the small molecule of methyl tartrate is probably disturbed, by a given contraction, more than that of a larger molecule by an equal change in volume.

Solutions of the potassium alkyl tartrates show no sign of a concentration of maximum contraction.

	Total vol. change	Total rotation change
Potassium methyl tartrate	16,0 cc.	21,9 °
„ ethyl „	17,3 „	18,3 °
„ n-propyl „	19,1 „	13,7 °

It should be remembered that these values are complicated by dissociation phenomena. E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

159. Van't Hoff, J. H. und **Voerman**, G. L. — „*Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXVIII. Die Identität von Mamanit und Polyhalit.*" Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wissensch., Berlin 1904, p. 984—986.

Von Goebel wurde 1866 ein bei Maman in Persien gefundenes Tripelsulfat des Kalziums, Kaliums und Magnesiums beschrieben, der Mamanit. Die Untersuchung des Minerales hat ergeben, dass es nach Zusammensetzung und Verhalten mit dem Polyhalit identisch ist. Die Unterschiede in den früheren Analysen sind auf die Gegenwart von Gangart zurückzuführen. Hinrichsen.

160. Lepeschkin, W. W. — „*Über den mathematischen Ausdruck der Geschwindigkeit des einseitigen Wasserstroms durch die Zelle nach dem ersten und dritten Schema von Pfeffer.*" ZS. f. phys. Chem., 48, p. 596—600, 1904.

Von den Bestrebungen angeregt, den Mechanismus der aktiven Wasserausscheidung durch die Pflanzen zu erklären, hat der Verf. das erste und dritte Pffeffersche Schema des einseitigen Wasserstroms durch die Zelle mathematisch behandelt. Den erhaltenen mathematischen Ausdruck der Stromgeschwindigkeit hat er alsdann auf die Wassersekretion durch die einzelligen sowie auch mehrzelligen Pflanzen angewandt und eine vollständige Übereinstimmung der Versuchsresultate mit den Forderungen der Formeln gefunden. F. Warschauer.

161. Cox, A. J. — „*Über basische Quecksilbersalze.*" ZS. f. anorg. Ch., Bd. 40, p. 146—181, 1904.

Die Phasenregel gestattet die Entscheidung der Frage, ob ein mit Lösung im Gleichgewicht befindlicher Bodenkörper, ein einheitlicher Stoff oder ein Gemisch ist. Im System $HgO—CrO_3—H_2O$ z. B. herrscht bei gegebener Temperatur vollständig heterogenes Gleichgewicht, wenn neben Lösung und Dampf neutrales und basisches Salz am Boden liegen. Die Zusammensetzung der Lösung ist dann konstant. Wird sie mit Wasser verdünnt, so nimmt sie — auf Kosten der Bodenkörper — wieder ihre ursprüngliche Zusammensetzung an. Dies kann solange fortgesetzt werden, bis der eine Bodenkörper (Neutralsalz) aufgezehrt ist; sodann bleibt bei weiterem Wasserzusatz die Zusammensetzung des Bodenkörpers konstant, während die Zusammensetzung der Lösung sich ändert bis ev. ein noch basischerer Stoff im festen Zustande auftritt. Die in entsprechender Weise an mehreren Quecksilbersalzen ausgeführten Versuche zeigten nun, dass beim Merkurisulfat, -chromat und -nitrat durch Hydrolyse nur je ein basisches Salz vom Typus $3\,HgO \cdot CrO_3$ entsteht, beim HgF_2 überhaupt kein basisches Salz, sondern sofort HgO gebildet wird, während bei den Merkurosalzen die Verhältnisse komplizierter liegen. Aus den Löslichkeitsversuchen ergibt sich diejenige Säurekonzentration, die in einer Lösung mindestens

vorhanden sein muss, damit ein Salz in Berührung mit dieser Lösung keine Hydrolyse erleidet. Diese Säureminimalkonzentrationen (in Äquivalent Normalität) sind folgende:

1. $HgCrO_4$: 1,41 (50°).
   $3\,HgO \cdot CrO_3$: 0,00026 (50°).
2. $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$: 18,72 (25°).
   $3\,HgO \cdot N_2O_5$: 0,159 (25°).
3. $HgSO_4$: 6,87 (25°).
   $3\,HgO \cdot SO_3$: 0,0013 (25°).
4. HgF_2 : 1,14 (25°).
5. $HgNO_3 \cdot H_2O$: 2,95 (25°).
   $5\,Hg_2O \cdot 3\,N_2O_5 \cdot 2\,H_2O$: ca. 0,293 (25°).
   $2\,Hg_2O \cdot N_2O_5$ (?) : 0,110 (25°).
   $3\,Hg_2O \cdot N_2O_5$ (?) : 0,0017 (25°).
6. Hg_2SO_4 : 0,0042 (25°).
   $2\,Hg_2O \cdot SO_3 \cdot H_2O$: 0,00056 (25°).

Aus dieser Zusammenstellung sind alle untersuchten basischen Salze zu entnehmen. Die Tabelle zeigt gleichzeitig, dass die basischen Salze alle aus sauren Lösungen entstehen. Ist die Konzentration einer Lösung an Säure geringer als die oben an zweiter Stelle angegebenen Zahlen, so erleidet in dieser Lösung das an erster Stelle genannte Salz Hydrolyse und es tritt als zweiter Bodenkörper das nächst basischere Salz oder HgO (Hg_2O) auf. Bei Wasserzusatz schreitet die Hydrolyse solange fort, bis der saurere der beiden Bodenkörper ganz aufgezehrt ist. Die angeführten Zahlen zeigen auch, dass die Hydrolyse der Merkurisalze erheblich grösser ist, als die der Merkurosalze. Nach der vorliegenden Untersuchung sind zahlreiche basische Salze des Quecksilbers aus der Literatur zu streichen. — Für die Versuchsmethodik ist es wichtig, dass die Herstellung eines vollständig heterogenen Gleichgewichtes mit zwei benachbarten Hydrolysenstufen die Erzielung einer nur von der Temperatur abhängigen Säurekonzentration ermöglicht. — Die Arbeit enthält zahlreiche Tabellen und Diagramme.

(Breslau, Anorg. u. physik. Abtlg. d. Chem. Univ.-Labor.)

Koppel.

162. Lindet, A. — „*Influences activantes et paralysantes de certains corps dans la production de la rouille.*" C. R., t. 139, p. 859—861, 1904.

On constate qu'un certain nombre de métaux placés sur l'eau en même temps que le fer en retardent l'oxydation; ce sont les plus nombreux (étain, plomb, zinc, magnésium, etc.); d'autres au contraire l'accélèrent, c'est le cas du cuivre.

Cette action paraît due non aux métaux mêmes, mais aux traces d'oxydes qu'ils donnent.

Les matières organiques ont également une influence, retardatrice par exemple pour l'alcool, le salicylate de méthyle, etc. accélératrice pour le sucre, le phénol et surtout le benzène.

C. Marie.

163. Slator, A. — „*The decomposition of ethylene iodide under the influence of the iodide ion.*" Trans. Chem. Soc., 85 p. 1697, 1904.

The influence of metallic iodides on the rate of liberation of iodine from certain organic iodides has been investigated and the following results have been obtained:

1. Ethylene iodide in aqueous alcoholic solutions decomposes quantitatively in the presence of potassium iodide, yielding ethylene and iodine.
2. The velocity of reaction is proportional to the concentration of ethylene iodide and that of the I′-ion, showing that the potassium iodide takes some direct (or catalytic) part in the reaction. The temperature quotient for 10° is 2,5.
3. This reaction is quite distinct from that between ethylene iodide and sodium thiosulphate, for on carrying out the two reactions in the same solution the rate of disappearance of the thiosulphate is approximately equal to that calculated from the velocity of the two single reactions.
4. The rate of liberation of iodine from solutions of methyl iodide, isopropyl iodide, and ethyl iodoacetate is accelerated by the addition of potassium iodide.
5. Ethylene bromoiodide in presence of potassium iodide liberates iodine according to the equation:
$$C_2H_4IBr + KI = C_2H_4 + I_2 + KBr.$$
6. The velocity of the preceding reaction is proportional to the concentration of the bromoiodide and to that of the potassium iodide, and the temperature quotient for 10° is 2,45. Ethylene iodide is probably not an intermediate product in this reaction. The iodide decomposes about three times as fast as the bromoiodide.

Univ. Coll. Nottingham. Author.

164. Goldschmidt, Heinrich und **Larsen,** Halfdan. — *„Über die katalytische Wirkung von Metallchloriden.“* ZS. f. physikal. Chem., Bd. 48, p. 424—434, 1904.

Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen von H. Goldschmidt über die Wirkung von Katalysatoren bei organischen Reaktionen (beschleunigende Wirkung von Säuren bei der Esterbildung, von Anilinsalzen bei der Umwandlung von Diazoamidokörpern). Es wurde zunächst die Abhängigkeit der Chlorierungsgeschwindigkeit des Nitrobenzols von Metallchloridzusätzen untersucht.

Zinntetrachlorid wurde in Nitrobenzol gelöst und zu einer Lösung von Chlor in Nitrobenzol gebracht. Die Mischungen wurden in zugeschmolzenen Röhren auf 50° erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch jodometrische Messung des jeweiligen Gehaltes an freiem Chlor erfolgt. Es zeigte sich, dass die Reaktion von erster Ordnung war, und dass Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Konzentration des Zinntetrachlorids bestand. Die allgemeine Formel für die Geschwindigkeit ist

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot C_{SnCl_4}(a - x).$$

a ist die Anfangskonzentration des Chlors, x die nach der Zeit t beobachtete Konzentrationsabnahme derselben. K ist die Geschwindigkeitskonstante bei Anwendung einer 1 norm. Zinnchloridlösung und beträgt bei 50° 0,000778.

Aluminiumchlorid wurde in ähnlicher Weise untersucht. Die Geschwindigkeit ist gleichfalls proportional der Konzentration des Metallchlorids. X ist hier aber 31 mal grösser, nämlich 0,0239. Bei Versuchen, die in der Wasserbadkanone, also gegen 100° ausgeführt wurden, ergab sich für K 0,131.

Eisenchlorid wirkt viel schneller als die beiden anderen Chloride. Auch hier ist Proportionalität zwischen der Konzentration des Metallchlorids und der Chlorierungsgeschwindigkeit vorhanden. Die genaue Feststellung der Geschwindigkeitskonstante bot indessen hier grosse Schwierigkeit, weil bei den kleinen Konzentrationen von Eisenchlorid, die zur Verwendung kamen, schon Spuren von Feuchtigkeit grossen Einfluss ausübten.

Antimonpentachlorid bewirkt bei 50 ° selbst in hohen Konzentrationen nur äusserst langsam Chlorierung.

Arsentrichlorid ist bei 50 ° ohne Einfluss, ebensowenig konnte mit Phosphorpentachlorid (bei 34 °) Chlorierung bewirkt werden.

Die Reaktion von Friedel und Crafts wurde gleichfalls studiert, und zwar an der Einwirkung von Benzylchlorid auf Anisol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid, die den Methyläther eines Benzylphenols als Einwirkungsprodukt liefert:

$$CH_3O \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot CH_2Cl = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Der Fortgang der Reaktion wurde in der Weise bestimmt, dass die Proben in Wasser und Salzsäure eingetragen wurden, worauf mit Äther extrahiert wurde. Das im ätherischen Extrakt enthaltene unangegriffene Benzylchlorid wurde nach dem Abtreiben des Äthers mit alkoholischem Natron verseift und das entstandene Chlornatrium nach Volhards Methode titrimetrisch bestimmt. Da das Anisol als Lösungsmittel verwendet wurde, so kann nur das Benzylchlorid seine Konzentration ändern, und es zeigte sich auch, dass die so angeordnete Reaktion von erster Ordnung war. Das Aluminiumchlorid wirkte auch bei dieser Reaktion als Katalysator und zwar proportional seiner Konzentration.

Die Geschwindigkeit ist also wieder durch die Formel bestimmt

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot C_{AlCl_3}(a - x).$$

Die Versuche wurden bei 25, 15 und 0 ° ausgeführt. 10 ° Temperaturintervall gaben nicht ganz Verdoppelung der Konstante. So war z. B. k (nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnet mit Briggschen Log.) für $C_{AlCl_3} = 0{,}1$, bei 15 ° 0,0524, bei 25 ° 0,087. Bei den meisten Versuchen wurde in Gefässen gearbeitet, welche ein Entweichen der entstandenen Salzsäure gestatteten. Versuche in zugeschmolzenen Röhren gaben indessen dieselben Resultate, so dass der entstandene Chlorwasserstoff ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu sein scheint.

Versuche über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Mischungen von Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden (Ketonsynthese) ergaben, dass das entstandene Keton das Aluminiumchlorid bindet und unwirksam macht. Die oben besprochene Einwirkung von Benzylchlorid auf Anisol erfolgte auch nicht, wenn neben Aluminiumchlorid die äquivalente Menge Anisylmethylketon anwesend war. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit eines grossen Überschusses an Aluminiumchlorid bei Ketonsynthesen, während bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen oder ähnlichen Stoffen schon eine kleine Menge des Chlorids die Reaktion zu Ende bringen kann (störende Einflüsse, wie Feuchtigkeit, ausgeschlossen) und die Konzentration des Chlorids nur auf die Geschwindigkeit, nicht auf die Ausbeute, von Einfluss ist.

Chem. Universitätslab., Christiania. (Eing. 30. Nov. 1904.)

Autoreferat (H. Goldschmidt).

165. Goldschmidt, Heinrich und **Ingebrechtsen,** Kristian. — „*Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenure.*“ ZS. f. physik. Chem.. Bd. 48, p. 435—466, 1904.

Die Reduktion eines Nitrokörpers durch Zinnchlorür und Salzsäure erfolgt nach der Gleichung

$$R \cdot NO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = R \cdot NH_2 + 2\,H_2O + 3\,SnCl_4.$$

Die Geschwindigkeit dieses Vorganges sollte durch die Formel ausgedrückt werden:

$$v = k \cdot C_{NO_2} \cdot C^3_{SnCl_2} \cdot C^6_{HCl},$$

d. h. hier sollte eine Reaktion zehnter Ordnung vorliegen. Die Untersuchung hat indessen gezeigt, dass hier die viel einfachere Beziehung besteht

$$v = k \cdot C_{NO_2} \cdot C_{SnCl_2} \cdot C_{HCl},$$

d. h. die Geschwindigkeit ist den Konzentrationen des Nitrokörpers, des Zinnchlorürs und der Salzsäure einfach proportional. Aus der Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Konzentration des Zinnchlorürs lässt sich der Schluss ziehen, dass zunächst ein Molekül des Nitrokörpers mit einem Molekül Zinnhalogenür reagiert, und dass dann das primär entstandene Reduktionsprodukt durch zwei weitere Moleküle Halogenür mit unendlich grosser Geschwindigkeit zum Aminokörper weiter reduziert wird. Das erste intermediäre Reduktionsprodukt muss die entsprechende Nitrosoverbindung sein. In der Tat zeigten Versuche über die Reduktion von Nitrosoverbindungen (Nitrosodimethylanilin und p-Nitrosophenol) mit Zinnchlorür und Salzsäure, dass diese Reduktion mit unendlich grosser Geschwindigkeit verläuft.

Die Proportionalität von Geschwindigkeit und Salzsäurekonzentration deutet darauf hin, dass nicht das Zinnchlorür als solches (oder das Stannoion), sondern eine Verbindung desselben mit Salzsäure $SnCl_3H$, resp. das Ion $SnCl_3'$ das reduzierende Agens ist. Verbindungen dieser Art sind von S. W. Young (Journ. Am. Chem. Soc., 23, p. 21) in Lösungen von Zinnchlorür in Salzsäure mittelst Leitfähigkeitsbestimmungen nachgewiesen worden. Zwischen der Konzentration eines solchen Additionsproduktes und seiner Komponenten muss die Beziehung bestehen:

$$\frac{C_{SnCl_3H}}{C_{SnCl_2} \cdot C_{HCl}} = \varkappa,$$

dann ist die Geschwindigkeit der ersten Reaktionsstufe, Übergang von Nitro- zu Nitrosokörper, die Geschwindigkeit, die wirklich gemessen wird, gegeben durch die Gleichung:

$$v = k' C_{NO_2} \cdot C_{SnCl_3H} = k' C_{NO_2} \cdot C_{SnCl_2} \cdot C_{HCl} \cdot \varkappa.$$

Es sei die Anfangskonzentration des Nitrokörpers a, die des Zinnchlorürs b, die der Salzsäure c, ξ soll die jeweilen vorhandene Konzentration des $SnCl_3H$ vorstellen, x die in der Zeit t umgesetzte Menge der reagierenden Stoffe. Dann ist

$$\frac{\xi}{(b - x - \xi)(c - x - \xi)} = \varkappa.$$

Vernachlässigt man ξ gegen $b - x$ und $c - x$, so erhält man für ξ den Ausdruck

$$\xi = \varkappa\,(b - x)\,(c - x)$$

und für die Geschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k'\,(a - x)\,\xi = k'\varkappa\,(a - x)\,(b - x)\,(c - x).$$

Fasst man $k'\varkappa$ in den Konstanten k zusammen, berücksichtigt man ferner, dass c, die Konzentration der Salzsäure, stets sehr gross gegenüber

a und b gewählt war, so dass x gegen c vernachlässigt werden kann, so gelangt man zu der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(b - x)\,c,$$

d. h. die Reduktion der Nitrokörper verläuft als Reaktion zweiter Ordnung hinsichtlich der Konzentration des Nitrokörpers und des Zinnchlorürs, die Salzsäure wirkt proportional ihrer Konzentration beschleunigend.

Die auf den ersten Blick unwahrscheinlich erscheinende Annahme, dass nicht das Zinnchlorür resp. das Stannoion das reduzierende Agens sei, sondern die komplexe Säure $SnCl_3H$ findet eine Stütze in den Versuchen, die über die Reduktion mit Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure angestellt wurden.

Wenn das Stannoion die Reduktion bewirkt, so musste die Änderung des Halogens ohne Einfluss sein. Indessen zeigte es sich, dass die Geschwindigkeitskonstante bei Anwendung der Bromverbindungen stets ungefähr achtmal so gross war, als bei Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure, während die Form der Geschwindigkeitsgleichung sonst ganz die gleiche ist. Hier muss das reduzierende Agens eine Verbindung $SnBr_3H$ sein.

Der Fortschritt der Reaktion wurde in der Weise gemessen, dass aus den Reaktionsmischungen nach passenden Zeitintervallen Proben herauspipettiert und in abgemessene Mengen $^1/_{10}$ norm. Jodlösung eingetragen wurden. Durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfat wurde die zur Zeit der Probenahme in der Mischung vorhandene Zinnkonzentration festgestellt.

Im folgenden sind die nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung berechneten Stundenkonstanten für die Temperatur 25° C. und die Halogenwasserstoffsäurekonzentration = 1 n. angeführt:

a) $SnCl_2 + HCl$.

m-Nitrobenzolsulfosäure $C_6H_4\overset{1}{SO_3H}\overset{3}{NO_2}$ 4,38,
p-Nitrotoluolsulfosäure $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{3}{SO_3H}\overset{4}{NO_2}$ 1,86,
o-Nitrobenzoësäure $C_6H_4\overset{1}{COOH}\overset{2}{NO_2}$ 7,31,
m-Nitrobenzoësäure $C_6H_4\overset{1}{COOH}\overset{3}{NO_2}$ 3,83,
m-Nitranilin $C_6H_4\overset{1}{NH_2}\overset{3}{NO_2}$ 10,48,
p-Nitranilin $C_6H_4\overset{1}{NH_2}\overset{4}{NO_2}$ 6,03,
o-Nitranilin $C_6H_4\overset{1}{NH_2}\overset{2}{NO_2}$ 39,3*,
2-Nitro-4-Toluidin $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{NH_2}$ 7,03,
4-Nitro-2-Toluidin $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{NH_2}\overset{4}{NO_2}$ 5,07,
5-Nitro-2-Toluidin 5,06,
6-Nitro-3-Toluidin $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{3}{NH_2}\overset{6}{NO_2}$ 4,84,
3-Nitro-4-Toluidin $C_6H_3\overset{1}{CH_2}\overset{3}{NO_2}\overset{4}{NH_2}$ 34,2*.

b) $SnBr_2 + HBr$.

m-Nitrobenzolsulfosäure 34,2,
m-Nitrobenzoësäure 28,9,
2-Nitro-4-Toluidin 56,2,
p-Nitrophenol 1,04.

Die mit * bezeichneten Geschwindigkeitskonstanten für o-Nitranilin und 3-Nitro-p-Toluidin sind nicht durch direkte Messung erhalten. Diese beiden Stoffe folgen nämlich nicht dem oben mitgeteilten Gesetz, wonach die Geschwindigkeit der Säurekonzentration proportional ist, sondern zeigen ein stärkeres Anwachsen der Geschwindigkeit, als dem Gesetz entspricht. Nun sind diese zwei Körper so schwache Basen, dass selbst bei den angewandten grossen Säureüberschüssen nicht alles in Salz übergegangen ist; ein Teil dieser o-Verbindungen ist als freie Base in der Lösung enthalten. Je grösser die Säurekonzentration ist, um so grösser wird die Konzentration des Salzes, um so kleiner die Konzentration der freien Base werden. Wenn nun die beiden Formen, in denen die o-Basen in den Lösungen vorkommen, verschiedene Reduktionsgeschwindigkeiten besitzen, so liesse sich das anomale Verhalten verstehen. Darum wurde von beiden Stoffen die hydrolytische resp. die Affinitätskonstante mittelst Löwenherz' Methode der Löslichkeitserhöhung (ZS. f. physik. Chem., 25, p. 385) bestimmt.

Die Löslichkeiten bei 25 ^{0} in reinem Wasser, 1,068 norm. und 1,413 norm. Salzsäure sind für o-Nitranilin (in Norm.) 0,00948, 0,01968 und 0,02573, für Nitrotoluidin 0,00115, 0,00557 und 0,00853. Daraus berechnet sich für o-Nitranilin die hydrolytische Konstante zu 0,875, die Affinitätsgrösse zu $1,5 \times 10^{-14}$, für 3-Nitro-4-Toluidin zu 0,241 resp. $5,4 \times 10^{-14}$. Unter der Voraussetzung, dass nur der als Salz vorhandene Anteil, der sich aus den Konzentrationen der Basen und den hydrolytischen Konstanten berechnen lässt, mit merklicher Geschwindigkeit reduziert wird, findet sich das Proportionalitätsgesetz befriedrigt, und die Geschwindigkeitskonstanten für die salzsauren Salze sind 39,3 resp. 34,2.

Die Untersuchung des Temperaturkoeffizienten ergab, dass sowohl bei der Reduktion mit Zinnchlorür wie Zinnbromür 10 ^{0} Temperaturintervall ungefähr Verdoppelung der Geschwindigkeitskonstante bewirken.

Wegen der verschiedenen Reduktionsgeschwindigkeit, welche Zinnchlorür und Zinnbromür aufweisen, wurde die elektromotorische Kraft gemessen, welche an einer in saure Zinnhalogenür eintauchenden platinierten Platinelektrode auftritt. Die Versuche ergaben für eine 0,2 norm. Zinnchlorürlösung in 1 norm. Salzsäure — 0,415 Volt, für eine 0,2 norm. Bromürlösung in 1 norm. Bromwasserstoff — 0,422 Volt, also nahezu identische Werte.

Universitätslab., Christiania. (Eing. 30. Nov. 1904.)

Autoreferat (H. Goldschmidt).

166. Biltz, W. — *„Ultramikroskopische Beobachtungen. I. Mitteilung: Über die Ausscheidung des Schwefels aus der Thioschwefelsäure und des Selens aus der selenigen Säure."* (Gemeinschaftlich mit W. **Gahl.**) Sep.-Abdr. Gött. Nachr., 1904, 11 S.

Die Einrichtung zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen nach Siedentopf und Zsigmondy wird hier zur Beobachtung von Vorgängen benutzt, bei welchen aus einem ursprünglich homogenen Gebilde ein heterogenes entsteht. Bei diesen Arbeiten zeigte es sich, wie schwierig es ist, die zu untersuchenden Flüssigkeiten frei von Keimen und Staubteilchen zu halten, welche das Bild unter dem Mikroskop fälschen, namentlich wenn es sich um Flüssigkeiten handelt, welche nur wenig Teilchen enthalten. Destilliertes Wasser musste z. B. stets durch Filter aus unglasiertem Porzellan, Pukallsche Filter, langsam durchgesaugt werden, wobei es nur mit glatten Glasflächen in Berührung kommen durfte. Eventuell musste sogar das Wasser durch das Springsche Fällungsverfahren mit an-

geschlossener, sorgfältigst geleiteter Destillation gereinigt werden. Gefässe mit eingeschliffenen Glasstöpseln dürfen nicht verwendet werden. Ebenso trägt die Berührung mit Gummi zur Verunreinigung bei. Selbst quantitative Filter hinterliessen im Wasser nach der Filtration zahlreiche kleine Teilchen. Als Verschluss des Gefässes wurden mit Stanniol umwickelte Korkstopfen benutzt.

Die verzögerte Schwefelausscheidung bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure ist entweder ein diskontinuierlicher Vorgang, wenn sich der Schwefel vorher in wirklich gelöstem Zustande befindet, oder ein kontinuierlicher, wenn es sich um eine kolloidale Lösung handelt, deren Teilchen mit der Zeit wachsen und makroskopisch sichtbar werden. $^1/_{50}$ Mol. n-Thiosulfatlösung und $^1/_{50}$ Mol. n-Oxalsäurelösung wurden gemischt und unter dem Mikroskop beobachtet. Zunächst war kaum ein Lichtkegel wahrnehmbar, dann traten 3 Minuten nach der Mischung zahlreiche kleine Teilchen auf, welche sich rasch vermehrten, von weisser Farbe waren und oszillatorische Eigenbewegung besassen. Bei der Mischung der gleichen Lösungen mit derselben Menge Wasser trat erst 7 Minuten nach der Mischung eine Vermehrung der anfänglich vorhandenen wenigen Teilchen ein. Also zeigt sich unter dem Mikroskop bei Dunkelfeldbeleuchtung die Schwefelabscheidung als ein diskontinuierlicher Vorgang, so dass sich der Schwefel vorher in echter Lösung befinden muss.

Bei der Reduktion seleniger Säure mit schwefliger Säure scheint sich das gebildete Selen ganz allmählich in amorpher Form abzuscheiden. So ergab die makroskopische Beobachtung nach einer Minute eine schwache Gelbfärbung des Gemisches, nach 50 Minuten eine Rotfärbung, sodann roten Absatz an den Gefässwänden. Unter dem Mikroskope blieb die Mischung über 2 Minuten dunkel, dann vollzog sich in 30 Sekunden die Ausscheidung von Teilchen mit lebhafter Eigenbewegung, deren Zahl sodann nicht mehr wuchs, und welche nur noch in Grösse und Farbe Veränderungen zeigten. Bei einem zweiten Versuche wurden die Lösungen noch mit der gleichen Menge Wasser vermischt. Die Mischung blieb bis 10 Minuten dunkel, dann trat die Teilchenabscheidung ein, welche nach etwa 3 weiteren Minuten beendet war. Also wurde auch hier durch das Mikroskop unter Anwendung der Dunkelfeldbeleuchtung ein diskontinuierlicher Vorgang festgestellt, so dass sich das Selen zunächst in einer wahren, übersättigten Lösung befindet. Ehlers.

167. Armstrong, E. F. — „*Studies in Enzyme Action. V. Hydrolysis of Isomeric Glucosides and Galactosides by Acids and Enzymes.*“ Proc. Roy. Soc., 74, p. 188—194, 1904.

The author brings forward evidence to show that emulsin is capable of acting on β-galactosides as well as on β-glucosides, which is contrary to the view of Bourquelot and Herissey that the action of emulsin on milk sugar is due to the presence of small quantities of lactase.

Experiments were carried out on the rate of hydrolysis of α- and β-methyl glucosides and galactosides by half-molecular proportions of hydrochloric acid at 74 ^{0}, in solutions containing 3 grammes of the hexoside per 100 cc.

The reaction was followed polarimetrically, and the values of the velocity-constant of the first order calculated. From the results it appears that the β-glucosides undergo hydrolysis more rapidly than the isomeric α-compounds, whilst the galactosides are more rapidly attacked than the

corresponding glucosides; these conclusions are in agreement with previous observations on the subject. Since the change in configuration at the fourth carbon atom, affecting only the nature of the attachment of the oxygen atoms within the ring, such as occurs when glucose passes into galactose, has so marked an effect on the activity of the group associated with the terminal carbon atom, there is reason to believe that this oxygen atom is the attractive centre in hydrolysis.

Experiments were also carried out on the rates of hydrolysis of maltose and α-methyl glucoside by maltase extract under precisely similar conditions, the solutions being clarified before their observation in the polarimeter. It was found that in both cases K (first order) diminishes as the reaction proceeds, but to a far greater extent in the case of maltose, the difference being probably due to the greater proportion of glucose produced in the case of maltose. The enzyme is enormously more active than the acid but this is possibly due to a greater affinity for the sugar on the part of the enzyme. From the experiments with maltase it appears that maltose is hydrolysed from 5 to 6 times as rapidly as α-methyl glucoside, a result of the same order as that obtained from experiments with hydrochloric acid. T. S. Moore.

168. Robin, A. — „*Action thérapeutique des ferments métalliques.*" Le Bull. méd., p. 1051—1053, 1904.

Si l'on injecte sous la peau des solutions contenant quelques dix-millièmes de grammes de palladium, de platine, d'or, d'argent . . ., obtenues par le passage d'un petit arc électrique, entre deux électrodes métalliques immergées dans l'eau distillée, on obtient des effets de tous points similaires à ceux obtenus avec des diastases extraites des levures et avec quelques sérums thérapeutiques.

Ces effets sont:

1. une augmentation de l'urée, qui peut s'élever de plus de 30 % et atteindre des proportions telles que par l'addition directe d'acide nitrique à l'urine, il se forme parfois au fond du verre un culot de nitrate d'urée;
2. une augmentation du coefficient d'utilisation azotée;
3. une augmentation de l'acide urique qui peut arriver à être triplé;
4. une véritable décharge d'indoxyle;
5. une diminution dans la quantité d'oxygène consommé total, sans abaissement parallèle de l'acide carbonique formé;
6. une élévation temporaire de la tension sanguine;
7. des modifications profondes dans les éléments figurés du sang plus particulièrement caractérisées par une leucolyse portant surtout sur les polynucléaires.

La similitude existant entre les phénomènes ci-dessus dus à l'action des ferments métalliques et ceux de la crise pneumonique légitiment la tentative d'une médication fonctionnelle destinée à mettre en train, à aider ou à accroître, à l'aide de ces ferments métalliques, les actes chimiques corrélatifs de la crise naturelle de la pneumonie.

Chimiquement, les résultats de l'injection sous-entamée de cinq à dix centimètres cubes d'une solution métallique renfermant de 0,mm 09 à 0,mm 02 de principe actif sont très nets: augmentation de l'urée, du coefficient d'utilisation azotée, de l'acide urique, décharge d'indoxyle.

Cliniquement, la défervescence thermique se produit six fois sur dix avant le 7. jour. Elle est brusque dans huit cas sur dix, avec une chute

variant de 1,6° à 2,5°. Dans deux cas sur dix, elle est suivie, deux à trois jours après, d'une nouvelle poussée thermique, cédant aussitôt à une nouvelle injection.

Les signes physiques des lésions de la pneumonie montrent que celle-ci continue son évolution, malgré la chute de la température.

La crise polyurique de la convalescence paraît retardée de quelques jours.

(Eing. 21. Dez. 1904.) Analyse de l'auteur.

169. Rosenbaum, Adolf. — *„Ein Beitrag zur Katalyse des H_2O_2 durch Blut und Gewebe des Tierkörpers."* Salkowski-Festschrift, p. 337 bis 345, 1904.

Blut enthält mehrere auf H_2O_2 wirkende Fermente, ein durch Alkohol zu isolierendes (Senter, ZS. f. physik. Ch. 44, p. 257), ein durch $CaCl_2$ und Na_2HPO_4 fällbares und ein drittes, wahrscheinlich dem eisenhaltigen Atomkomplex des Hämoglobins angehörendes. Nach der Stärke des Gehaltes an Superoxydase sind die einzelnen Gewebe: Leber, Pankreas, Milz, Fett, Muskel, Gehirn, nach der Stärke an Peroxydase: Milz, Muskel, Leber, Pankreas, Gehirn. $^1/_{10}$ NmH_2SO_4 hemmt schon bei einer Verdünnung von 1:20 die O_2-Entwickelung völlig, $^1/_{10}$ NmNaOH noch bei 7,5:20 kaum, und wirkt erst in höherer Konzentration zerstörend auf das Ferment.

H. Aron.

170. Jolles, Adolf. — *„Über die quantitative Bestimmung der Katalasen im Blute."* Fortschritte d. Med., XXII, p. 1229 u. flg., 1904.

Mannigfache Versuche sprechen dafür, dass zwischen der Intensität der Oxydation im Organismus und dem Katalasengehalt des Blutes ein Zusammenhang besteht. Aus diesem Grunde wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Katalase im Blute ausgearbeitet, welches auf die Messung des unter bestimmten Bedingungen zersetzten Wasserstoffsuperoxyds beruht. Vergleichbare Zahlen können nur dann erhalten werden, wenn man Dauer der Einwirkung, Temperatur, Zusätze zum Reaktionsgemisch und Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds konstant erhält. Die Bestimmungsmethode ist nichts anderes, als die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche das Ferment in einem, nach der Zusammensetzung und den äusseren Bedingungen genau definierten System hervorbringt. Die vom Verf. im Verein mit dem klinischen Assistenten Oppenheim ausgearbeitete Methode besteht darin, dass man mittelst einer Kapillarpipette 0,05 cc Blut entnimmt, diese Blutmenge in ein 50 cc-Kölbchen bringt, welches bereits ca. 30 cc physiologische Kochsalzlösung enthält, die Pipette wiederholt mit physiologischer Kochsalzlösung ausspült und mit letzterer dann bis zur Marke auffüllt. Von der so erhaltenen Blutlösung wurden stets 10 cc entnommen, mit ca. 30 cc Wasserstoffsuperoxyd (1 % neutrale Lösung) vermischt, bei Zimmertemperatur durch 2 Stunden stehen gelassen; hierauf wird mit Salzsäure (10 cc konzentrierte Salzsäure, spez. Gew. 1,19) angesäuert und allmählich unter Umschwenken Jodkalilösung (20—25 cc 10 %-Lösung) hinzugefügt, wobei sofort eine Jodausscheidung eintritt. Man lässt 1 Stunde stehen und titriert das Jod mit Thiosulfatlösung zurück. Die Differenz zwischen dem so gefundenen Wert und dem ursprünglichen Titer der H_2O_2-Lösung gibt die Menge H_2O_2 an, welche von der angewendeten Blutmenge 0,01 cc zersetzt wurde.

Die einem Kubikzentimeter Blut entsprechende Menge H_2O_2 soll als Katalasenzahl bezeichnet werden. Die Katalasenzahl beträgt beim normalen Blut zwischen 18—30; die meisten Werte liegen zwischen 20 und 26.

Arterielles und venöses Blut, ebenso solches von männlichen und weiblichen Individuen zeigt keine Differenzen. Bei gewissen Erkrankungen, wie Tuberkulose, Nephritis und Karzinom, finden sich oftmals abnorm niedrige Werte (zwischen 1—10).

Auch für die Beurteilung gewisser Vergiftungserscheinungen, z. B. durch Säuren und durch Kohlenoxyd, haben sich aus der Katalasenzahl interessante Gesichtspunkte ergeben; ebenso lieferte die Untersuchung des Blutes verschiedener Tierspezies auffallende Beziehungen zwischen Atmungs- und somit Oxydationsprozess und Katalasenzahl.

Lab. der DDr. Jolles in Wien. (Eing. 12. Dez. 1904.)

Autoreferat.

Elektrochemie.

171. Abegg, R. — *„Elektrodenvorgänge und Potentialbildung bei minimalen Ionenkonzentrationen. Bemerkungen zum Thema von Haber und Bodländer.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 607—609, 1904.

Der Verf. beschäftigt sich bereits in seiner Schrift über die Valenz (z. anorg. Chem., Bd. 39, p. 338, 1904) mit der Existenz minimaler Ionenkonzentrationen. Wenn auch zur Erklärung der leichten Ausscheidung von Metallen aus Komplexsalzlösungen, in denen also die Konzentration der Metallionen eine äusserst geringe ist, die Annahme von Bodländer, dass dabei eine intermediäre Beteiligung komplexer Ionen vorliege, sehr plausibel erscheint, so glaubt der Verf. doch besonders aus Versuchen von Daneel schliessen zu müssen, dass es sich auch hier nur um eine primäre Ausscheidung des Metalls aus seinen Ionen handelt. Allerdings muss dann die Geschwindigkeit, mit der sich die Metallionen aus den Komplexionen nachbilden, eine sehr grosse sein, was mit Versuchen von Le Blanc und Schick, Schütz und von Krüger in Widerspruch steht. Weiter zeigen Beobachtungen über Metallpotentiale, dass ein grosser Unterschied besteht, ob eine geringe Metallionenkonzentration hergestellt wird durch starke Verdünnung der betreffenden Metallsalzlösung oder durch Komplexbildung. Im letzteren Fall depolarisiert eine solche Lösung noch sehr gut, was man bei der ersteren Methode nicht mehr konstatieren kann. Es scheint also auf die Grösse des Reservoirs anzukommen, das zur Nachbildung der betreffenden Metallionen da ist, und auch hieraus muss also wieder auf schnelle Nachbildung der Metallionen aus den Komplexen geschlossen werden. Nach allem ist demnach primäre Beteiligung der Metallionen an der Ausbildung der Metallpotentiale in Komplexlösungen der Bodländerschen Annahme vorzuziehen. Es wird w iter betont, dass eine Verknüpfung des Auftretens grosser Reaktionsgeechwindigkeiten mit dem Vorhandensein von Ionen ein allerdings ziemlsch berechtigter Analogieschluss ist. Überhaupt ist Verf. der Ansicht, daiss auch die als unmessbar klein (bis zu 1×10^{-40}) berechneten Konzentrationen als wirklich vorhandene Grössen betrachtet werden müssen, wenn sich auch der Vorstellung solch minimaler Konzentration Schwierigkeiten entgegenstellen; so wird ja eine glänzende Bestätigung unserer Ansichten geliefert durch die Übereinstimmung der Werte für die Dissoziation des Wassers, wie sie auf den verschiedensten Wegen gewonnen wurden. Auch die Nernstsche Theorie der Oxydations- und Reduktionselektroden zwingt uns ja zur Annahme so geringer Drucke bei den Gasbeladungen (bis zu 10^{-75} Atm.), von denen wir uns keine Vorstellung machen können. Und doch muss auch hier aus der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment innerhalb der der Messung zugänglichen Grenzen auf eine Gültigkeit über diese Grenzen hinaus geschlossen werden. G. Just.

172. **Haber**, F. — *„Zeitgrössen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimensionen.“* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 433—436, 1904.

Ostwald hat früher das Potential von Silber in Kaliumcyansilberlösung bestimmt; seine Messungen führen ihn zu dem Schluss, dass in jedem Kubikzentimeter seiner Lösung zwei Ag-Ionen vorhanden sind. Bodländer kommt auf Grund ähnlicher Bestimmungen zu einem Gehalt von etwa 8 Atomen Silber im Liter in Ionenform. Von diesen Verhältnissen kann man sich schwer eine Vorstellung machen. Ostwald hilft über diese Schwierigkeit hinweg, indem er sagt, dass jedes in der Lösung vorhandene Silberatom vorübergehend kurze Zeit den Ionenzustand annimmt und die übrige Zeit im Komplex gebunden ist. Diesen Gedanken nun verfolgt der Verf. weiter. Er kommt dabei zuerst zu folgendem Satz: „Die Dissoziationskonstante des Komplexes lässt sich auffassen als das Verhältnis der Bildungszeit zur Zerfallszeit desselben bei Einheitswerten der bezüglichen Konzentrationen. Der hiernach für die Bildungszeit des Komplexes bei der Einheitskonzentration sich als wahrscheinlich ergebende Wert ist etwa 10^{-24} Sekunden. Das wären aber wieder Geschwindigkeiten, etwa eine Million mal so gross als die Lichtgeschwindigkeit; man kommt also hier zu neuen unüberwindlichen Schwierigkeiten. So kommt der Verf. zu dem einzig möglichen Ausweg, falls man nicht die durch die atomistischen Dimensionen bedingte Teilbarkeitsgrenze der Materie bezweifeln will, nämlich die oben erwähnten geringen Konzentrationen nicht als wirklich vorhanden, sondern als reine Rechnungsgrössen anzusehen. Verf. schliesst mit dem Satze: „Ich komme zu dem Resultat, dass die Realität der winzigen Konzentrationen, die man aus elektromotorischen Kräften in Komplexlösungen berechnet, nicht ohne Willkür behauptet werden kann. Nach atomistischer Vorstellungsart kann man sich mit der Realität von Konzentrationen, die kleiner als die OH′-Konzentrationen in $^1/_1$ ionennormaler Schwefelsäure sind, nicht ohne weiteres, mit Konzentrationen, die gleich oder kleiner als jene des Silbers im Cyansilberkalium sind, gar nicht mehr abfinden.“ G. Just.

173. **Danneel**, H. — *„Zeitgrössen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 609 bis 610, 1904.

Die Habersche Überlegung, nach der sich aus den durch Potentialmessungen ergebenden geringen Ionenkonzentrationen sehr grosse Bildungsgeschwindigkeiten für Komplexionen und Neutralsalze berechnen, erkennt der Verf. an, doch hält er die hieraus gezogenen Schlüsse nicht für bindend. Haber glaubt, dass bei einer Reaktion die elektrischen Ladungen mindestens atomistische Entfernungen zurücklegen müssen. Nimmt man aber an, dass z. B. zum Zustandekommen einer Reaktion die Berührung der Ionen notwendig sei, so wäre die von den auf der Oberfläche befindlichen elektrischen Ladungen zurückzulegende Entfernung unendlich klein, die Reaktionsgeschwindigkeit demnach unendlich gross. Indes hält der Verf. eine direkte Berührung für eine Reaktion nicht nötig; wie gross die zur Reaktion notwendige Entfernung der Ionen sein muss, hängt wohl davon ab, wie gross die Leitfähigkeit des Mediums, in dem die Reaktion stattfindet, für die chemischen Kraftlinien ist. Dieselbe steht wahrscheinlich in enger Beziehung zu der Leitfähigkeit für die elektrischen Kraftlinien.

Die Frage, wann eine Lösung bei immer weiter fortgesetzter Verdünnung als inhomogen zu betrachten sei, führt dann weiter dazu, die

durch die Atmohypothese bedingte Teilbarkeitsgrenze fallen zu lassen. Schliesslich berechnet Haber die Zeit, welche nötig ist, zur Nachbildung von einem Äquivalent Hydroxylionen aus dem Wasser zu 10^2 Sekunden. Er gelangt dazu unter der Annahme, dass an der Anode bei einer Spannung von 1,67 Volt gegenüber der Wasserstoffelektrode Entladung von OH'-Ionen stattfindet. Verf. kann der letzteren Voraussetzung nicht beistimmen.

G. Just.

174. Garrett, A. E. and **Willows,** R. S. — „*Chemical Dissociation and Electrical Conductivity.*" Phil. Mag. (6), 8, p. 437—454, 1904.

The paper contains an account of many experiments on the leakage of electricity which takes place when various mixtures of substances are placed on the insulated plate of an air condenser and heated to 300° to 400° C. In some cases the leakage appears to be independent of the sign of the charge on the plate.

Some of the cases investigated are a mixture of iodine and sodium chloride on zinc, copper, brass, iron, aluminium, platinum and tinned iron: also zinc chloride, bromide and iodide on zinc. With a view to discover the nature of the ions concerned in the conduction, the velocity was determined at 300° C. Under a potential-gradient of one volt per centimetre, the velocities were

ions from $ZnCl_2 = 0{,}0062$
„ „ $ZnBr_2 = 0{,}0059$
„ „ $ZnI_2 = 0{,}0057$.

Observations on the persistent fog produced in the apparatus during the experiments indicate that the ions are bodies of considerable size, while the values obtained for the velocities show that they are similar whether they come from chloride, bromide, or iodide. Their source may, thus, be the zinc, or the oxygen of the air. Further experiments to test these views are in progress.

W. W. Taylor.

175. Brochet, André et **Petit,** Joseph. — „*Contribution à l'étude de l'électrolyse par courant alternatif.*" Ann. d. Chim. et Phys. (8), t. 3, p. 433—499, 1904; ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 909—922, 1904.

Le premier mémoire comprend l'ensemble du travail dont l'analyse de quelques extraits a déjà été donnée ici. Les deux autres sont des résumés. Les auteurs donnent l'historique complet de ce qui a été publié sur l'électrolyse par courant alternatif et le dispositif qu'ils ont employé pour l'utilisation facile et économique du courant du „Secteur de la Rive Gauche" (de Paris) 42 periodes par seconde (2520 periodes ou 5040 alternances par seconde).

Ils exposent leur méthode du calcul des rendements.

La plupart des expériences ont été réalisées avec une solution de cyanure de potassium à 260 gr. par litre. Pour chaque métal les essais suivants ont été faits: Action spontanée du cyanure de potassium sur le métal, électrolyse par courant continu, électrolyse par courant alternatif.

En raison de la dissolution par courant alternatif du fer et du platine insolubles comme anode les auteurs ont étudié l'action de la fréquence en utilisant une petite machine dont la fréquence pouvait varier de 6 à 100. Ils sont remarqué que la dissolution passait par un maximum pour une fréquence déterminée, non-seulement pour les métaux précités mais également dans le cas du cobalt et du nickel.

Pour ce dernier métal ils ont étendu ces recherches en faisant varier simultanément la fréquence et la densité de courant; ils ont obtenu une série de courbes montrant que la dissolution recomporte de deux façons différentes de part et d'autre d'une densité de courant paraissant correspondre à 7 Ampères par decimètre carré environ. (Voir les courbes des mémoires.)

Le chapitre III est consacré à la description complète du procédé de fabrication du platinocyanure de baryum. Le produit obtenu n'est pas fluorescent, il le devient si on le fait cristalliser dans une solution de cyanure de baryum. Malgré cela, les deux produits répondent aux mêmes analyses.

Les métaux peuvent être divisés en plusieurs classes. Certains se dissolvent comme anode les uns étant solubles sous l'action du courant alternatif Zn, Cu, Ni, Co; les autres ne l'étant pas, Ag, Cd. Les expériences par courant continu montrent que cette action résulte de la facilité plus ou moins grande avec laquelle les métaux se déposent à la cathode en présence d'un excès de cyanure de potassium.

D'autres métaux: le fer et le platine; insolubles comme anode se dissolvent par courant alternatif. Les expériences par courant continu établissent que le platine se dissout facilement à la cathode et que cette dissolution devient plus importante si on utilise un courant d'intensité variable. Cette dissolution est plus marquée avec le sel de baryum qu'avec celui de potassium, elle résulte de la destruction mécanique de la cathode suivi de la dissolution spontanée du métal. La destruction mécanique résulte vraisemblablement de la formation transitoire d'un alliage.

Ces faits expliquent facilement l'action du courant alternatif.

Analyse de l'auteur.

176. Hollard, A. et **Bertiaux,** L. — *„Dosage du bismuth par électrolyse.“* Bull. Soc. Chim. (3), t. 31, p. 1131—1334, 1904.

Le dosage s'effective en solution sulfurique, contenant le métal à l'état de pyrophosphate.

En présence d'alcool la méthode permet la séparation d'avec le plomb.

C. Marie.

177. Mettler, C. — *„Die elektrolytische Reduktion aromatischer Ester.“* Chem. Ber., 37, p. 3692—3696. 1904.

Der Verf. findet, dass man bei der elektrochemischen Reduktion von Benzoësäureestern neben den entsprechenden Benzosäureäthern auch Benzylalkohol (etwa ein Drittel des Reduktionsproduktes) erhält.

Die beiden analogen Reaktionsprodukte erhält man bei Anwendung von Halogenbenzoësäureestern (vergl. J. Tafel und G. Friedrichs, Ref. 42, Bd. II).

R. Kremann.

178. Müller, E. — *„Über eine Methode zur Darstellung von Persulfaten.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 776—781, 1904.

Vor einiger Zeit teilte der Verf. mit, dass Anwesenheit geringer Mengen von Fluorion sehr günstig auf die elektrolytische Perjodatbildung einwirken. Jetzt wird gezeigt, dass Ähnliches der Fall ist, bei der Darstellung der Persulfate durch Elektrolyse der Sulfate. Versuche sind ausgeführt mit Kalium- und Natriumsulfat. Beim ersteren beträgt die Stromausbeute ohne Zusatz von Flusssäure etwa 49 % und steigt durch den Zusatz im günstigsten Versuch bis 78 %. Beim Natriumsulfat findet eine Steigerung von etwa 1 % bis zu etwa 46 % statt. Auf die Beschaffenheit der Anode muss geachtet werden; falls sich auf derselben eine Kristall-

kruste ansetzt, wird die Wirkung der Fluorionen aufgehoben. Durch Potentialmessungen an der Anode, zeigt sich, dass der Zusatz von Fluorion einen plötzlichen Anstieg des Anodenpotentials von mehr als 0,2 Volt veranlasst. Welcher Art die Wirkung des Fluorion ist, ist noch nicht ganz aufgeklärt; jedenfalls kann der Verf. den Betrachtungen Skirrows nicht ganz beistimmen, der dem Fluorion nur in den Fällen eine Wirksamkeit zuschreibt, in denen es sich um reine Oxydationsvorgänge handelt; Persulfat- und Perkarbonatbildung werden aber von Skirrow nicht zu denselben gerechnet. G. Just.

179. Kausch, O. — „*Die Darstellung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen auf elektrischem Wege.*" Elektrochem. ZS., 11, p. 135—144, 1904.

Unter besonderer Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur werden die auf die elektrische Darstellung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen abzielenden Verfahren an der Hand von Skizzen erläutert und speziell hinsichtlich ihrer apparatlichen Anordnung eingehend beschrieben.

Zur Besprechung gelangen unter anderem die Verfahren und Vorschläge von Lepel, Naville und Guye, Prim, Siemens und Halske, Dougall, der Atmospheric Products Company (Lovejoy und Bradley) und v. Kowalski. Von diesen ist das Verfahren der Atmospheric Products Co. das technisch ausgebildeteste; letzteres wird, namentlich in bezug auf seine konstruktive Durcharbeitung, ausführlich erörtert. E. Abel.

180. Bredig, G. und **v. Schukowsky,** G. — „*Prüfung der Natur der flüssigen Kristalle mittelst elektrischer Kataphorese.*" Chem. Ber., 37, p. 3419—3425, 1904.

Während Lehmann, Schenk, de Kock u. a. in den flüssigen Kristallen einheitliche chemische Körper sehen, behaupteten Tamman und Quincke, dass es sich in den trüben Schmelzen derartiger, „flüssige Kristalle" gebender Körper um Suspensions- oder Emulsionsgemische verschiedener Körper handelt.

Da Suspensionen mittelst Kataphorese, d. h. durch Wanderung der suspendierten Teilchen im elektrischen Strom meist geklärt werden können, versuchten die Verff. zur Aufklärung der Natur der flüssigen Kristalle, die Schmelzen einige dieses Phänomen zeigender Stoffe unter Anlegung eines Potentialgefälles von 72—38 000 Volt zu kataphoretisieren.

Es ergab sich jedoch, dass die Erscheinungen der Kataphorese, wie sie feinen Suspensionen, Emulsionen und kolloidalen Flüssigkeiten meistens zukommt, ausblieben. Die trüben Schmelzen der hier untersuchten Körper der verschiedensten Körperklassen, wie p-Azoxyanisol, Anisaldazin, die Kondensationsprodukte von Benzidin mit Benzaldehyd und Toluylaldehyd und Cholesterinpropionat klärten sich nicht.

Es wird durch die elektrische Prüfung der flüssigen Kristalle durch die Verff. eine neue Stütze beigebracht für die Auffassung, dass die flüssigen Kristalle einheitliche chemische Individuen mit einer spezifischen optischen Eigenschaft sind. R. Kremann.

181. „*Zur Frage der Legalisierung eines Normals der elektromotorischen Kraft.*" (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Elektrotechn. ZS., 25, p. 669—670, 1904.

Gelegentlich einer vom American Institute of Electrical Engineers angeregten Diskussion über elektrische Einheiten ist der Vorschlag aufgetaucht,

das Westonsche Kadmiumelement als gesetzliches Normal der Spannung einzuführen. Nun ist aber die Spannungseinheit nach dem Ohmschen Gesetz implicite durch die Strom- und Widerstandseinheit gegeben, und es ist im Interesse der Sicherheit elektrischer Messungen nicht angängig, drei Einheiten praktisch festzulegen, die nicht von einander unabhängig sind. Hält man aber an der Forderung fest, dass nur zwei elektrische Grundeinheiten gesetzlich empirisch definiert werden, dann wäre obiger Vorschlag gleichbedeutend damit, dass man die Definition durch das Silbervoltameter fallen liesse und die Einheit der Stromstärke durch Widerstand und Spannung bestimmt. Dies aber ist aus mehrfachen Gründen nicht empfehlenswert, zumal da das Weston-, sowie das Clarkelement infolge des durch die verschiedene Herkunft bedingten, nicht ganz gleichmässigen Verhaltens des Merkurosulfates von dem Mittelwert seiner elektromotorischen Kraft mitunter um mehrere Zehntausendstel abweicht. Auch ist das Silbervoltameter in seinem Chemismus viel einfacher als das Westonelement und daher auch leichter reproduzierbar als letzteres. Die internationale Annahme einer legalisierten Zahl für ein Normalelement würde also zurzeit mindestens verfrüht sein. E. Abel.

Photochemie einschl. Photographie.

182. Schmidlin, J. — *„La théorie des matières colorantes."* C. R., t. 139, p. 871—873, 1904.

Les considérations de l'auteur l'amènent à formuler la définition suivante: „Une matière colorante est caractérisée par une molécule renfermant un groupe fort exothermique (auxochrome), lequel provoque par un arrangement spécial sur un autre point de la molécule la formation d'un groupe endothermique (chromophore), lequel renferme des doubles liaisons aliphatiques permettant à une partie de la molécule de vibrer en se servant des ondes lumineuses comme moteurs."

Cette définition introduit ainsi l'idée d'un certain dualisme de la molécule colorante, dualisme que les expériences chimiques et thermochimiques permettent également de constater; les systèmes exothermiques et endothermiques caractérisés expérimentalement doivent correspondre à ce que Helmholtz (Pogg. Ann. d. Physik, t. 154, p. 582), développant la théorie de la dispersion anomale de Sellmeyer, appelait la partie fixe et la partie mobile de la molécule. C. Marie.

183. Bistrzycki, A. und **Gyr,** J. — *„Über den triboluminieszierenden Stammkohlenwasserstoff des Rosanilins."* Chem. Ber., 37, p. 3692 bis 3696, 1904.

Die Verff. zeigen, dass die Eigenschaft des von L. und O. Fischer, Hemilian und ihnen auf verschiedenen Wegen dargestellten Diphenyl-m-tolyl-methan, des Stammkohlenwasserstoffs des Rosanilins, im Dunkeln ein intensiv blaues Licht auszustrahlen, nicht von Verunreinigungen herrührt, sondern dem reinen Stoff als solchem zukommt. R. Kremann.

184. Decker, H. — *„Ionisation von Chromophoren."* Chem. Ber., 37, p. 2938—2941, 1904.

Jod und Brom bilden nach Beobachtungen des Verfs. mit 5-wertigem Stickstoff, 4wertigem Sauerstoff und Schwefel chromophore Gruppen, doch nur in dem Falle, wenn genannte drei Elemente in einem aromatischen Ringe stehen. Es kommen hier vor allem Chinolin- und Isochinolinderivate

in Betracht. Löst man die Jodmethylate genannter Basen, die in festem Zustande oder in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln schön gefärbt sind, in Wasser, verblasst deren Färbung immer mehr, je verdünnter die Lösung ist.

Es ist nämlich das Kation derartiger Verbindungen ungefärbt. Der Verf. will nun in solchen Fällen auf kolorimetrischem Wege die Menge undissoziierter gefärbter Verbindung bestimmen und hofft auf diese Weise auch quantitativ Aufschluss über den Einfluss der Temperatur auf die Ionenbildung zu erhalten. R. Kremann.

185. Byk, A. — *„Zur Frage der Spaltbarkeit von Razemverbindungen durch zirkular polarisiertes Licht, ein Beitrag zu primärer Entstehung optisch aktiver Substanz.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. **49**, p. 641—687, 1904.

Es soll versucht werden, auf einem indirekten, aber experimentellen Wege nachzuweisen, dass es möglich ist, Razemverbindungen durch ein rein physikalisches Mittel, das zirkular polarisierte Licht, zu spalten. Es soll dann, unter Berücksichtigung dieser Möglichkeit, gezeigt werden, dass auf der vom Sonnenlicht bestrahlten Erdoberfläche die Bedingungen realisiert sind, unter denen primär aktive Substanz bestimmten Vorzeichens im Überschuss aus inaktivem Material ohne Mitwirkung bereits vorhandener aktiver Körper oder lebender Organismen entstehen kann.

Als Grundlage dient ein Experiment von Cotton, wonach d- und l-weinsaures Kupferoxydalkali einen verschiedenen Koeffizienten der optischen Absorption für zirkulares Licht bestimmten Vorzeichens, etwa d-Licht, besitzen. Mit Hilfe des photochemischen Absorptionsgesetzes, d. h. des experimentell bestätigten Zusammenhanges der Maxima der optischen Absorption und der photochemischen Empfindlichkeit wird daraus gefolgert, dass auch die Beträge der Zersetzung dieser lichtempfindlichen Verbindungen in zirkularem Licht verschiedene sind. Weiter wird aus dem Ostwaldschen Satze von der unabhängigen optischen Absorption der Ionen in verdünnten Lösungen der Schluss gezogen, dass diese verschiedene Empfindlichkeit auch noch in der inaktiven Lösung des traubensauren Kupferoxydalkalis fortbesteht. Sie muss daher zu einer allmählichen Aktivierung dieser Lösung bei der photochemischen Zersetzung durch zirkulares Licht führen. Die zu diesem Beweisgang erforderlichen, vom Verf. ausgeführten Experimente bestehen in der Ausdehnung des photochemischen Absorptionsgesetzes auf zirkular-polarisiertes Licht, in dem Nachweis des Absorptionsgesetzes speziell für Fehlingsche Lösung und in dem Nachweis der Existenz der Einzeltartrate in Lösungen von traubensaurem Kupferoxydalkali.

Um dieses physikalisch-chemische Phänomen für die Auffassung des biologischen Falles verwerten zu können, war nachzuweisen, dass zirkular-polarisiertes Licht in geeigneter Form auf Erden auch entsteht. Das geschieht nach Jamin tatsächlich bei der Reflexion des linear-polarisierten Anteils des Himmelslichtes an den Wasserflächen des Meeres. Die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch den Erdmagnetismus bewirkt, dass hierbei weder an einem Punkte der Erde noch auf der gesamten Erdoberfläche, noch auch während längerer Zeiträume gleiche Mengen der beiden zirkularen Lichtformen entstehen. Man hat also in der Tat bei dem biologisch-photochemischen Prozesse des Pflanzenwachstums auf Erden eine dauernde Quelle einseitiger Asymmetrie.

(Eing. 20. Dez. 1904.) Autoreferat.

186. Collie, J. N. — *„Note on methyl fluoride."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1317—1318, 1904.

When a vacuum tube, with the ordinary aluminium electrodes, is filled with methyl fluoride under about 2 mm. pressure, and a spark from an induction coil passed through it, a bluish-green colour is produced, and the spectrum, which at first consists of well-marked lines, very rapidly changes. The most important part of the spectrum is a band at 5200, a diffuse line at 5160, and two lines at 5055 and 5040. As the change take place, the colour of the illuminated gas becomes red and the hydrogen lines appear brilliantly.

If now a jar and spark gap be introduced, four pairs of lines appear, 6374 and 6355 in the red, 5983 and 5960 in the yellow, 5060 and 5046 in the green, and 4566 and 4555 in the blue.

These are due to silicon fluoride, produced by the action of hydrofluoric acid on the glass.

This was in turn reduced by the hydrogen present to pure silicon, which formed a filament between the electrodes. E. W. Lewis.

187. Schniederjost, J. — *„Beiträge zur Kenntnis der Spektra von Wasserstoff. Helium, Luft, Stickstoff und Sauerstoff im Ultraviolett."* ZS. f. wissensch, Photogr., II, p. 265—285, 1904.

Wasserstoff zeigt einen das ganze Ultraviolett überspannenden Streifen als Fortsetzung des Linienspektrums; eine Auflösung in Linien konnte nicht erreicht werden. Das erste und das zweite Wasserstoffspektrum konnten auch bei Gegenwart grösserer Mengen von Sauerstoff nicht getrennt erhalten werden.

Im Heliumspektrum fand der Verf. zwei neue, der Hauptserie angehörende Linien, aber keine weiteren im äusseren Ultraviolett.

Die dritte Gruppe im Bandenspektrum der Luft gehorcht hinsichtlich der Kanten dem Deslandresschen Gesetz, hinsichtlich des Endes der Forderung von Thiele (Ähnlichkeit zwischen Kopf und Ende).

Beim Stickstoffspektrum wurden neue Banden im sichtbaren Gebiet gefunden, sowie die Messungen im Ultraviolett vervollständigt.

Die Entladungsfarbe für das Compoundspektrum des Sauerstoffs ist blassrosa, diejenige für das elementare Spektrum dunkelblau; die brechbarere Hälfte des Ultraviolettes wurde erstmals gemessen. K. Schaum.

188. Lumière, L. und A. und **Seyewetz,** A. — *„Über die Veränderung des Kaliummetabisulfits und des Natriumbisulfits an der Luft."* ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 252—256, 1904.

Das kristallisierte Kaliummetabisulfit ist wenig, das kristallisierte Natriumbisulfit stark veränderlich an der Luft. Die Oxydationsgeschwindigkeit der Lösungen beider Salze ist von der Konzentration abhängig. Für die Herstellung von Entwicklern empfiehlt sich am meisten die Verwendung des wasserfreien Natriumsulfits. K. Schaum.

189. Lumière, L. und A. und **Seyewetz,** A. — *„Einfluss der Natur der Entwickler auf die Grösse des Kornes des reduzierten Silbers."* ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 256—263, 1904. K. Schaum.

190. Baekeland, L. — *„Über die tonende Wirkung einer Mischung aus Natriumthiosulfat und Alaun."* ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 246 bis 252, 1904. K. Schaum.



Chemie.

191. Pfeiffer, P. — *„Beitrag zur Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. speziell der ungesättigten Systeme."* ZS. f. phys. Chem., 48, p. 40 bis 62, 1904.

Von den van't Hoffschen stereochemischen Theoremen ist dasjenige über das „asymmetrische Kohlenstoffatom" fast durchweg in seinen Konsequenzen bestätigt worden. Dagegen stehen unsere sterischen Vorstellungen über Äthylenkörper, wie sie von Wislicenus im Anschluss an van't Hoff entwickelt worden sind, häufig mit den Tatsachen in direktem Widerspruch. Verf. zeigt nun, dass es durch eine Modifikation der van't Hoff-Wislicenusschen Theorie gelingt, einen grossen Teil der Beobachtungen in Einklang mit sterischen Formeln zu bringen, wodurch dann weiterhin die sterische Analogie zwischen anorganischen und organischen Verbindungen deutlich hervortritt. An Hand der Umwandlungen in der Maleïn- und Fumarsäurereihe wird gezeigt, inwieweit die Tatsachen sich auf Grund der gemachten Annahmen bildlich darstellen lassen. F. Warschauer.

192. Castoro, N. — *„Zur Darstellung kolloidaler Metalle."* ZS. f. anorg. Ch., Bd. 41, p. 126—131, 1904.

Als Reduktionsmittel zur Darstellung kolloidaler Goldlösungen kann auch Akrolein und zwar in schwach alkalischer Lösung Verwendung finden. Allylalkohol wirkt dagegen in schwach saurer Lösung. Die erhaltenen Hydrosole sind mit den auf anderen Wegen dargestellten identisch. Eine dialysierte konzentriertere Goldlösung zeigt nach mehreren Wochen zwei Schichten, eine obere hellrote und eine untere tiefrote. Allmählich setzt sich ein amorpher, wasserlöslicher Niederschlag ab. — Mit Akroleïn können auch die Hydrosole von Platin, Palladium, Osmium und Ruthenium erhalten werden. Die zwei letzteren waren bisher auf andere Weise nicht zugänglich. Koppel.

193. Jordis, Ed. und **Kanter,** E. H. — *„Beiträge zur Kenntnis der Silikate IV."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 418—432, 1904.

Durch genaue quant. Analysen wird der frühere Befund bestätigt, dass feste Kieselsäure hier

$$SiO_2 \cdot H_2O = H_2SiO_3$$

mit den Erdalkalilaugen in Siedehitze keine analogen Silikate gibt, sondern mit kalt gesättigtem $Ba(OH)_2$-Wasser stets $BaSiO_3 \cdot H_2O$, mit ges. $Sr(OH)_2$-Wasser steigend mit dem Verhältnis $SrO : SiO_2$ an Strontium reichere, einer Formel

$$^2/_3 SrO \cdot SiO_2 \cdot {}^4/_5 H_2O$$

zustrebende Körper. Neue Versuche mit $Ca(OH)_2$-Wasser gaben auch etwa

$$^2/_3 CaO \cdot SiO_2 \cdot 1^1/_4 H_2O.$$

In $Ca(OH)_2$-Wasser ist also eine Wässerung, in $Sr(OH)_2$ eine Entwässerung der H_2SiO_3 erfolgt. Bei Gegenwart von $Ca^{\cdot\cdot}$, hier $CaCl_2$, das selbst 4% CaO an H_2SiO_3 abgibt, nähern sich die Körper dem Metasilikat, das auch erreicht wurde; zugleich tritt aber Cl ins Molekül.

Die Angaben Wahls bei Kellertemperatur aus Quarz und Barytwasser zentimetergrosse Kristalle von $BaSiO_3 \cdot 6H_2O$ erhalten zu haben, konnten nicht bestätigt werden. Versuche mit $Ba(OH)_2$-Wasser und z. T. entwässertem Kieselsäurehydrat im Verhältnis

$$BaO : SiO_2 = 3,\ 2,\ 1,\ ^1/_2,\ ^1/_3$$

ergaben fünf verschiedene Körper,

$$1:1 \text{ ein } {}^2/_3\ BaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O,$$

das schon früher gefunden wurde. Da auch

$$^1/_3 SrO : 1 SiO_2$$

bekannt ist, scheint eine Trikieselsäure möglich:

$$Si_3O_2 \cdot (OH)_8.$$

Einmal wurde ein silikatähnlicher grosser Kristall beobachtet, der aber nur ein mit 0,71 % SiO_2 und ca. 2 % Alkali und Fe_2O_3 verunreinigtes $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ war.

Erlangen, Chem. Universitätslaboratorium. (Eing. 28. Nov. 1904.)

Autoreferat (Jordis).

194. Dennis, L. M. und **Browne,** A. W. — *„Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 68 bis 109, 1904.

Nach einer sehr ausführlichen historischen Einleitung über Darstellung, Eigenschaften und anorganische Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure geht der Verf. über auf seine eigenen Studien über die Bereitung von Natriumtrinitrid nach dem Verfahren von Wislicenus

$$2NaNH_2 + N_2O = NaOH + NaN_3 + NH_3.$$

Experimentell wurde die Einwirkung aller einzelnen Faktoren auf die Ausbeute bei Darstellung von $NaNH_2$ und NaN_3 ermittelt. $NaNH_2$ erhält man am besten bei 350° (nicht unter 250°) im trockenen Ammoniakstrom. Das NaN_3 bildet sich aus $NaNH_2$ aus trockenem Stickoxydul am reichlichsten bei 190°. Die freie Säure erhält man durch Destillation des Natriumsalzes mit Schwefelsäure. Die Einzelheiten der Arbeitsweise sind im Original nachzusehen.

Barium- und Lithiumnitrid enthalten Wasser und haben die Zusammensetzung: $BaN_6 \cdot H_2O$ und $LiN_3 \cdot H_2O$.

AgN_3 ist auch in kochendem Wasser etwas löslich.

Trinitride geben mit Ferrisalzen eine blutrote Färbung, die der Rhodanfärbung sehr ähnlich ist, aber beim Verdünnen weniger schnell verblasst. 1 Teil N_3 in 100000 Teilen Wasser ist durch $Fe^{\cdots}$ noch nachweisbar.

Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Stickstoffwasserstoffsäure in saurer Lösung verläuft langsam; sie kann zur titrimetrischen Bestimmung von HN_3 nicht verwendet werden, weil neben H_2 auch O_2 entwickelt wird und zwar in wechselnden Verhältnissen. Stickoxyde oder Ammoniak entstehen nicht.

Koppel.

195. Sand, I. — *„Die Stärke der unterchlorigen Säure II.“* ZS. f. phys. Chem., 48, p. 610—614, 1904.

Sättigt man Wasser oder irgendwelche wässerige Lösungen bei Atmosphärendruck mit Kohlendioxydgas, so wird nach dem Nernstschen Verteilungssatz die Konzentration der freien undissoziierten Kohlensäure bei gegebener Temperatur für alle diese verschiedenen Lösungen gleich sein. Eine Lösung also, die aus genau äquivalenten Mengen an HOCl und NaOH hergestellt wurde, wird nach dem Sättigen mit Kohlensäure ebensoviel Mole H_2CO_3 pro Liter enthalten, wie reines Wasser, das bei derselben Temperatur und demselben Kohlensäuredruck mit CO_2 gesättigt wird. Diese Menge der undissoziierten H_2CO_3 ist nun durch die Bunsenschen Absorptionskoeffizienten für CO_2-Gas gegeben. Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass bei 17° und 739 mm Druck eine mit CO_2 gesättigte Wassermenge: 0,041 Mole H_2CO_3 in 1 Liter

enthält. Nun ist die äquivalente Mengen von NaOH und HOCl enthaltende Lösung durch Hydrolyse schwach alkalisch, und die Lösung wird wegen des Gehaltes an Hydroxylionen beim Sättigen mit CO_2 eine grössere Menge von CO_2 aufnehmen, als reines Wasser. Die Gewichtszunahme, die abgemessene Volumina von NaOCl-Lösungen bekannten Gehaltes beim Sättigen mit CO_2 erfahren, ergibt direkt die Konzentration von $HCO_3' + H_2CO_3$, die Konzentration von H_2CO_3 ist durch den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten gegeben. Damit ist auch die Konzentration der Bikarbonationen, die gleich ist der Konzentration der in Freiheit gesetzten undissoziierten unterchlorigen Säure, bekannt. Die Konzentration der Hypochloritionen ist dann, wenn man von der nicht vollständigen elektrolytischen Dissoziation wiederum absieht, gleich der Differenz aus den Konzentrationen von Natrium- und Bikarbonationen. F. Warschauer.

196. Darzens, G. — *„Hydrogénation des cétones aromatiques par le nickel réduit. Nouvelle méthode de synthèse des carbures aromatiques."* C. R., t. 139, p. 868—870, 1904.

L'action du métal catalysur varie complètement avec la température à laquelle la réduction de l'oxyde a été opérée.

L'oxyde de nickel réduit à 300 ° donne un métal qui provoque la réaction

$$C_6H_5CO \cdot R + 2\,H_2 = C_6H_5 - CH_2 - R + H_2O$$

sans hydrogénation ultérieure.

Au contraire le métal préparé au-dessous de 300 ° donne le dérivé hexahydrogéné.

La première réaction appliquée à diverses cétones (acétophénone, benzylacétone, etc.) a donné les carbures correspondants.

C. Marie.

197. Naumann, A. — *„Reaktionen von Salzen in nicht wässerigen Lösungen."* Chem. Ber., 37, p. 3600—3605, 1904.

Der Verf. berichtet über den Verlauf der Reaktionen von Quecksilberchlorid und Kupferchlorid, mit Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kadmiumjodid und Chlorwasserstoff in wasserfreiem Äthylazetat als Lösungsmittel. Es zeigte sich, dass alle Reaktionen auch in diesem Lösungsmittel vollständig verlaufende sind. R. Kremann.

198. Grünhut, L. — *„Über das Verhalten des Borax zu Kohlensäure."* ZS. f. phys. Chem., 48, p. 569—576, 1904.

Borax ist in verdünnter wässeriger Lösung vollständig in Natriummetaborat und freie Borsäure zerfallen. Leitet man in diese Lösung in der Kälte Kohlendioxyd ein, so wird auch die Borsäure des Metaborats in Freiheit gesetzt, und es entsteht Natriumbikarbonat. Fügt man ausser freiem Kohlendioxyd auch noch freie Borsäure hinzu, und übertrifft die molare Menge der letzteren diejenige der ersteren, so entsteht infolge von Massenwirkung wieder Metaborat, jedoch nur in geringer Menge. In Mineralwässern, welche freies Kohlendioxyd enthalten, wird demnach die sehr geringe Menge in ihnen vorkommender Borsäure als freie Säure, H_3BO_3, vorhanden sein müssen. F. Warschauer.

199. Hoitsema, C. — *„Über eine angebliche Änderung der Vollhardschen Silberbestimmung."* ZS. f. angew. Chem., 20, p. 647—650, 1904.

T. K. Rose hatte, um bei dieser Silberbestimmung die Empfindlichkeit der Endreaktion zu erhöhen, vorgeschlagen gegen Ende der Titration vom

gefällten Rhodansilber abzufiltrieren. Verf. unterzog diese Abänderung einer eingehenden Prüfung und fand, dass trotz erhöhter Empfindlichkeit der Endreaktion die Genauigkeit nunmehr dadurch leidet, dass ein Teil der noch vorhandenen Silbersalze von dem gefällten Rhodansilber adsorbiert und demnach beim Abfiltrieren der Titration entzogen wird.

W. Moldenhauer.

Bücherbesprechungen.

200. Whetham, W. C. D. — *„The Recent Development of Physical Science."* John Murray, Albemarle Street, London, 1904. Pp. 344. Price 7/6 net.

This is a popular scientific work in the very best sense of that much-abused word, that is to say although written in such a way as to be quite comprehensible to an ordinary cultured reader of broad sympathies and liberal education, yet the language is never loose and the argument never merely suggestive, in the sense of being nebulous and ill-defined; the book is thoroughly scientific — exact, logical, and conclusive —, and it is written with that charm of manner and felicity of style that make all M. Whetham's writings a delight to read.

The subjects dealt with in successive chapters, each of which is practically complete in itself, are as follows: the Philosophical Basis of Physical Science, Liquefaction of Gases, Fusion and Solidification, Solution, Conduction of Electricity through Gases, Radio-Activity, Atoms and Aether, and Astro-Physics.

Both to the worker in adjoining fields of science who desires to keep abreast with the latest developments on the physical side, or to that larger class which recognises that a knowledge of the aims, methods, and results of physical science are part of a liberal education, we can equally recommend Mr. Whetham as a guide than whom none safer or surer can be found.

F. S. Spiers.

201. Sieveking, Dr. H. — *„Anleitung zu den Übungen im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe."* 60 S., 8⁰, Karlsruhe, Wilhelm Jahraus, 1903.

Die starke Vermehrung der Praktikanten des Physikalischen Laboratoriums in den letzten Jahren bot die Veranlassung zur Abfassung des Büchleins. Dasselbe ist eine etwas erweiterte und mit Zahlenbeispielen versehene Zusammenfassung der kurz vorher versuchsweise eingeführten hektographierten Einzelanleitungen.

Von einer systematischen Einteilung ist abgesehen. Die Beschreibungen der einzelnen Messungen sind in der Reihenfolge aneinandergereiht, in welcher, soweit die Zahl der verfügbaren Apparate es erlaubt, dieselben von der Mehrzahl der Gruppen ausgeführt werden sollen.

Beschrieben sind 17 Versuche aus der Mechanik, 14 Versuche aus der Wärmelehre und 10 Versuche aus der Optik.

Zu Anfang jeder Beschreibung ist kurz die Definition der zu messenden Grösse oder das Prinzip der Messung formuliert. Zum Schluss folgt ein Zahlenbeispiel, das gleichzeitig als Orientierungsschema für das abzugebende Messungsprotokoll dient.

Von einer Beschreibung der auszuführenden elektrischen Messungen (15 Stück) ist Abstand genommen, da der grössere Teil der Praktikanten dieselben im elektrotechnischen Institute ausführt.

Immerhin ist für die 2. Auflage eine Aufnahme geplant. Eventuell werden dieselben schon früher als Anhang zur 1. Auflage als Sonderbogen erscheinen.

Mit Rücksicht auf den Preis konnten keine Abbildungen aufgenommen werden. Dadurch konnte eine gewisse Weitläufigkeit nicht immer vermieden werden.

Karlsruhe, den 9. Dez. 1904. H. Sieveking.

202. Schoenborn, S. — *„Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen, ihr praktischer Wert für die innere Medizin."* J. F. Bergmann, Wiesbaden, 1904. 75 S., Pr. 1,60 M.

Verf. hat teils durch eine Kritik der bisherigen Ergebnisse anderer Forscher teils durch eigene zahlreiche Untersuchungen an internklinischem Material die Frage einer Prüfung unterzogen, ob die physikalisch-chemischen Methoden, insbesondere die Kryoskopie

1. einen sicheren Rückschluss auf eine Änderung der Arbeitsleistung im kranken menschlichen Organismus gegenüber dem gesunden gestatten und
2. diagnostische Vorteile gegenüber den bisher üblichen Formen der klinischen Untersuchungen bieten.

Zu einer richtigen Beurteilung der osmotischen Nierenarbeit müssen gleichzeitig vergleichende Gefrierpunktsbestimmungen im Blut und Urin ausgeführt werden. Aus diesen Werten kann mittelst verschiedener mehr oder minder komplizierter Hilfsformeln die Nierenarbeit annähernd beurteilt werden, ohne dass eine dieser Formeln allseitige Anerkennung für diagnostische Schlüsse gefunden hat. Der so gewonnene Einblick in die osmoregulatorische Tätigkeit der Nieren kann mit anderen Methoden nicht oder nicht so sicher erhalten werden; er vervollständigt auch das klinische Bild eines Nierenleidens, ist aber nur neben den übrigen bisher üblichen Methoden von Wert. Über Diagnose, Prognose und Therapie eines Falles vermag man durch kryoskopische Bestimmungen nur in Ausnahmefällen ein klares Bild zu gewinnen, besonders da die Methodik eine grosse Exaktheit erfordert, wie dies ausführlich beschrieben wird.

Bei nierengesunden Kranken geben Gefrierpunktsbestimmungen des Blutserums (und Harnes) keine brauchbaren Anhaltspunkte, da für unsere Berechnung bisher nicht auszuschaltende Faktoren im kranken menschlichen Organismus die molekulare Konzentration des Blutes und Urins pathologisch verändern können. Ebenso liefert die Kryoskopie von Speichel, Milch, Magensaft, Galle, Fäzes, Schweiss, Cerebrospinalflüssigkeit und den Ergüssen seröser Höhlen keine brauchbaren Resultate.

Viel kürzer als die Kryoskopie wird der „modernste Zweig der klinischen physikalischen Chemie", die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit abgehandelt, die bisher keine auf pathologische Fälle anwendbare Gesetze ergeben hat.

So ist das Endresultat der Untersuchungen des Verfs. mehr eine Negation als eine Bekräftigung des Wertes von Leitfähigkeit und Kryoskopie für den inneren Mediziner. Der praktische Wert gegenüber dem grossen theoretischen, muss schon von vornherein deshalb als ein geringer bezeichnet werden, weil zuverlässige Resultate nur bei strengster Befolgung aller technischen Massnahmen und genauer Kenntnis aller Vorbedingungen im einzelnen Falle (wie Diät etc.) erhalten werden können.

H. Aron.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. Februar 1905. No. 4.

Physik.

203. Eve, A. S. — „*A Comparison of the Ionization produced in Gases by penetrating Röntgen and Radium Rays.*" Phil. Mag. (6), 8, p. 610 to 618. 1904.

The main objection to the theory that the γ rays of radium and Röntgen rays are identical, is that the three types of radium rays produce ionization currents proportional to the densities of the gases through which they pass, whereas the Röntgen rays diverge widely from this law.

Experiments made by the author with the more penetrating rays from a hard Röntgen bulb give figures approximating to those obtained from γ rays. A comparative method was employed, one of the brass cylinders, filled with air at barometric pressure, served as a standard, the other cylinder contained the gas or vapour under examination. In this way effects due to variation in the intensity of the rays were eliminated. The table shows the values obtained with hard rays as compared with those previously recorded for soft rays

Gas	Relative density	Röntgen rays Previous values	Röntgen rays Present values
Hydrogen	0,07	0,11	0,42
Air	1,0	1,0	1,0
Hydrogen sulphide	1,2	6	0,9
Sulphur dioxide	2,2	8	2,3
Chloroform	4,3	32	4,6
Carbon tetrachloride	5,3	45	4,9
Methyl iodide	5,0	72	13,5

Observations were made in a similar manner on the γ rays of radium; the values obtained were practically the same as those given by Strutt.

Gas	Density	γ rays Strutt	γ rays Eve
Hydrogen	0,07	0,17	0,19
Air	1,0	1,0	1,0
Hydrogen sulphide	1,2	—	1,23
Chloroform	4,32	4,88	4,8
Methyl iodide	5,31	5,67	5,6
Carbon tetrachloride	5,05	4,80	5,2

The value of λ the absorption-coefficient for secondary rays from lead penetrating Aluminium were found to be

secondary γ rays 10
secondary Röntgen rays 47

The author gives a brief summary of further experiments on the nature of γ rays:

1. An endeavour to deflect the γ rays in a very powerful magnetic field, failed to show any curvature of the rays.
2. The β rays can be deflected entirely away from the γ rays, so that the two classes of rays belong to different types.
3. If radium is enclosed in a mass of lead, several centimetres thick, negatively charged particles are projected from the outer layers of the lead; these are readily deviated in a magnetic field and are absorbed by one or two millimetres of lead, whereas γ rays will penetrate several centimetres.

Thus the γ rays give rise to secondary radiation of the cathode type, and it is these rays which Paschen has detected and has incorrectly concluded to be γ rays. W. W. Taylor.

204. Strutt, R. J. — „*Notes on the Radioactivity of Various Materials.*" Phil. Mag. (6), 8, p. 618—619, 1904.

Some observations on the presence of radium in various materials and deposits from mineral springs, supplementing a previous paper (Proc. Roy. Soc., 73, p. 192).

It may be mentioned that a hard deposit left in the lead pipes of the ancient Roman baths at Bath was much less active than similar modern deposits; it also contains less iron. There are slight differences between the activity of the gases collected by boiling or otherwise at the various springs. W. W. Taylor.

205. Dorn, E. und **Wallstabe,** F. — „*Physiologische Wirkungen der Radiumemanation.*" Physik. ZS. 5, p. 568—570, 1904.

Da in vielen Mineralwässern, welche zu Heilzwecken verwendet werden Radiumemanation gelöst ist, so wäre es möglich, dass diese Emanation bei den Wirkungen dieser Wässer eine Rolle spielt. Die Verf. haben deshalb untersucht, ob die mit dem Wasser in den Magen aufgenommene Emanation einen merklichen Einfluss hat und ob das Einatmen von mit Emanation gesättigter Luft den Organismus schädigt. Die erste an Kaninchen ausgeführte Versuchsreihe ergab keinerlei Symptome für eine schädliche Wirkung; die mit weissen Mäusen angestellten Atmungsversuche dagegen ergaben, dass die Tiere zwar in den ersten Tagen keine Spur von Übelbefinden zeigten, dass aber dann Krankheitssymptome auftraten, denen ziemlich plötzlich der Tod folgte. Das Einatmen grösserer Mengen von Emanation scheint darnach auf den Organismus giftig zu wirken.

A. Becker.

206. Langevin, Paul et **Bloch,** Eugène. — „*Sur la conductibilité des gaz issus d'une flamme.*" C. R., t. 139, p. 792—794, 1904.

Les auteurs appliquent à la mesure du coefficient de recombinaison des ions issus d'une flamme la méthode de Langevin (C. R., t. 134, p. 414, 533) modifiée par E. Bloch (C. R., t. 137, p. 1040).

La formule employée est la suivante:

$$\frac{\varepsilon Q}{\sigma} = L\left(1 + \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma}\right)$$

Dans laquelle Q_0 représente la quantité maximum d'électricité qu'un champ très intense peut extraire du gaz sur la longueur d'un tube B qui constitue une partie de l'appareil.

Si l'on emploie un champ moins intense, produit par une charge σ sur la longueur précédente et capable de séparer complètement les ions de signes contraires dans B, la recombinaison joue pendant cette séparation un rôle appréciable et l'on recueille seulement $Q < Q_0$.

ε représente le coefficient de recombinaison.

Les mesures effectuées ont donné pour ce rapport ε, des valeurs voisines de 0,7; elles sont inférieures à l'unité, comme la théorie l'exige et beaucoup plus voisines de l'unité que dans le cas des rayons de Röntgen, comme pouvaient le faire prévoir les faibles mobilités des ions actuels.

C. Marie.

207. Jaffé, G. — „*On the Conductivity of Gases contained in Small Vessels.*" Phil. Mag. (6), 8, p. 556—567, 1904.

Measurements were made to determine whether the proportionality between relative ionization of a gas and the density, holds in the case of a dense gas of complicated structure, nickel carbonyl. The experiments were done in glass bulbs, silvered internally, some also in brass cylinders.

In experiments with air at atmospheric pressure, it was found that the spontaneous ionization undergoes considerable variation, apparently due to local conditions. These variations are less pronounced in vessels of several litres capacity than in those of about 100 cc. capacity; in the latter the variation may amount to 40 per cent.

The ionization in small vessels of silvered glass is not strictly proportional to the pressure; but can be represented by a straight line over a considerable range, indicating a complex nature of the radiation from the walls.

The experiments with nickel carbonyl show that the ionization is 5,1 times as great as that in air, and is thus almost proportional to the densily (5,9).

W. W. Taylor.

208. Moreau, C. — „*Sur une nouvelle catégorie d'ions.*" C. R., t. 139, p. 916—917, 1904.

Les ions contenues dans une vapeur saline (C. R., 24 Mai 1904) ont été étudiés au point de vue mobilité par la méthode de Zeleny.

Avec les sels de potassium on trouve que:

1. Dans une région quelconque du trajet du courant gazeux, les ions positifs et négatifs ont une égale mobilité.
2. Pour une solution A de concentration fixée, la mobilité de l'ion diminue rapidement à mesure que l'on s'éloigne de la région chauffée et à peu près comme la densité des centres chargés. La masse de l'ion augmente dès que la densité des centres chargés diminue et que le nombre des molécules salines neutres s'accroît par recombinaison des ions.
3. Dans une région du courant gazeux la mobilité augmente, quand la concentration de la solution A diminue, à peu près comme la racine carrée de cette concentration pour les sels de potassium très ionisables et moins rapidement pour les autres.

Par suite ces nouveaux ions, intermédiaires d'abord entre les ions des gaz soumis aux rayons Roentgen et les ions lents de l'émanation du phosphore se rapprochent de ces derniers par la rapide décroissance de leur mobilité.

C. Marie.

209. Exner, F. und **Hofmann**, R. — „*Über die Potentialdifferenzen der Metalle in ionisierten Gasen.*" Boltzmann-Festschrift, p. 600—609, 1904.

Es ist eine lange bekannte Tatsache, dass verschiedene Metalle in auf irgend eine Weise leitend gemachten Gasen eine Spannungsdifferenz gegeneinander annehmen, deren Grösse und Vorzeichen vergleichbar ist mit den Fällen, wo sich anstelle des Gases eine elektrolytische Flüssigkeit befindet. Es ist die Erscheinung unabhängig von der Art, wie die Gase leitend gemacht werden, und von der Natur des Gases, falls direkte chemische Einwirkung desselben ausgeschlossen ist, und nur bedingt durch die Konzentration von Ionen an den betreffenden Metalloberflächen. Die Verff. haben den Gegenstand erneut untersucht, indem sie Polonium- und Radiumstrahlen als Ionisatoren benutzten, ohne wesentlich neue Resultate zu erhalten. Sie finden, dass die beobachtete Spannungsdifferenz in gewissem Grade beeinflusst wird von der Beschaffenheit der Metalloberfläche, dass sie davon unabhängig ist, ob die Metallplatten selbst bestrahlt werden oder nicht, und dass eine vorübergehende kleine Spannungsabnahme stattfindet, wenn das Element einige Zeit kurzgeschlossen wird. Die Versuche, welche eine Abhängigkeit von der Temperatur nachweisen sollten, können nicht als rein angesehen werden. A. Becker.

210. Planck, M. — *„Über die mechanische Bedeutung der Temperatur und der Entropie."* Boltzmann-Festschrift, p. 113—122, 1904.

Während früher bei mechanischen Theorien der thermischen Vorgänge mehr der Begriff der Temperatur in den Vordergrund trat und der der Entropie sich erst daraus entwickelte, nimmt heute der letztere entschieden den ersten Platz ein und aus ihm entwickelt sich dann erst der Begriff der Temperatur. Der erste, welcher eine mechanische Definition der Entropie gab, war Boltzmann; ausgehend von der kinetischen Gastheorie definiert er sie allgemein und eindeutig als den Loparithmus der Wahrscheinlichkeit des mechanischen Zustandes. Weiter wurden dann ebenfalls auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung von Gibbs drei neue Definitionen der Entropie aufgestellt.

Diese verschiedenen Definitionen werden vom Verf. neben einander gestellt und kritisch verglichen. Die Gibbsschen Definitionen scheinen zunächst den Vorzug zu verdienen infolge ihrer grossen Allgemeinheit, doch sieht man bald, dass dies auf Kosten der Allgemeinheit ihrer physikalischen Bedeutung erreicht wird. Bei der Betrachtung reversibler Vorgänge erweisen sich die Gibbsschen Sätze als durchaus genügend. Untersucht man indes irreversible Prozesse, also Vorgänge, bei denen erst die Bedeutung des Entropiebegriffes deutlich zutage tritt, so erweist sich hier die Boltzmannsche Definition allen anderen als weit überlegen.

G. Just.

211. Weinstein, B. — *„Entropie und innere Reibung."* Boltzmann-Festschrift, p. 510—517, 1904.

Ausgehend von einem Satz, der von Szilly, Clausius und Boltzmann aus den mechanischen Prinzipien der Bewegung abgeleitet wurde, hat der Verf. im ersten Band seines Buches über Thermodynamik eine Formel für die innere Reibung von Gasen abgeleitet, die mit der Erfahrung gut übereinstimmt. Im zweiten Bande des genannten Werkes hat nun der Verf. eine Theorie der festen Körper veröffentlicht, deren Formeln allgemeiner sind als die der Gastheorie. Mit Hilfe dieser Formeln wird nun jener Satz über die innere Reibung der Gase in noch allgemeinerer Weise abgeleitet. Die Theorie stimmt jetzt mit der Erfahrung in bezug auf Temperatur, Druck, Dichte, Molekulargewicht und Atomzahl gut überein. G. Just.

212. **Streintz,** F. — *„Die spezifische Wärme einiger Schwefelmetalle in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitvermögen.“* Boltzmann-Festschr., p. 196—203, 1904.

Viele Metallverbindungen zeigen eine grosse Veränderlichkeit ihres Leitvermögens mit der Temperatur. Der Grund ist wohl in Umwandlungen zu suchen. Bei denselben wird Wärme frei oder gebunden, es muss also mit der Änderung der Leitfähigkeit eine solche der spezifischen Wärme Hand in Hand gehen. Besonders stark zeigt sich die Änderung der Leitfähigkeit bei den Sulfiden von Quecksilber, Silber und Blei, diese sollen deshalb hier auf ihre spezifische Wärme untersucht werden. Bleisulfid wird als natürlicher Bleiglanz und als amorphes Pulver angewandt. Geschmolzener Bleiglanz besitzt zwischen 15° und 100° die mittlere spezifische Wärme von 0,0529. Bleiglanz in Kristallen gibt 0,0557. Bei Wiederholung der Bestimmung am gleichen Stück muss immer eine Zeitlang gewertet werden, der Kristall muss sich gewissermassen „erholen“, sonst erhält man zu kleine Werte. Als Pulver gibt Bleiglanz den Wert 0,0601. Folgende Tabelle zeigt die mittlere spezifische Wärme zwischen 15° und höheren Temperaturen:

110°	0,0686
118°	0,0673
146.7°	0,0684
151°	0,0681
181,5°	0,0699 (0,0658)

Zwischen 100° und 110° findet demnach eine sprungweise Änderung statt; diese ist wohl hervorgerufen durch eine Umwandlung, verbunden mit Wärmeverbrauch von 2 cal. auf 1 Mol. PbS. Die oben erwähnten Nachwirkungen zeigen sich auch bei den hohen Temperaturen. Bei einem Stift aus Bleiglanz sind dieselben noch grösser. Überhaupt gibt derselbe ziemlich andere Werte. Zwischen 15° und 100° 0,0648; über 100° findet bis 180° eine Abnahme, dann wieder ein Ansteigen statt. Beim Stift liegt demnach zwischen 100° und 180° eine Umwandlung mit Wärmeentwickelung. Amorphes Bleisulfid hat zwischen 15° und 100° die mittlere spezifische Wärme 0,117; es besitzt demnach den höchsten Energieinhalt. In bezug auf die Leitfähigkeit entspricht einer hohen spezifischen Wärme ein geringer Wert derselben; es leitet der geschmolzene Bleiglanz gut, der natürliche etwas weniger und das amorphe Sulfid am schlechtesten.

Quecksilbersulfid wird in zwei Modifikationen untersucht, in der schwarzen wenig dichten die Elektrizität gut leitenden und als nichtleitender Zinnober. Die erstere ist instabil, hat grösseren Energieinhalt. Dementsprechend ist ihre mittlere spezifische Wärme zwischen 15° und 100° 0,1026, die des Zinnobers nur 0.0548.

Silbersulfid wird in amorpher pulverförmiger Form untersucht. Die Nachwirkungen sind hier besonders stark. Zwischen 15° und 100° ist die mittlere spezifische Wärme 0,0804. Zwischen 15° und höheren Temperaturen erhält man die folgenden Werte:

138°	0,0814
160°	0,0823
164°	0,0923
171,8°	0,104
182°	0,112
186°	0,114
209,5°	0,118

Bei etwa 164° liegt demnach eine Umwandlung unter Wärmebindung.

Die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme sind ebenso wie die Zunahme der Leitfähigkeit bei Schwefelsilber (als Pulver) grösser als bei Schwefelblei (Pulver). G. Just.

213. v. Kalecsinsky, A. — *„Über die Akkumulation der Sonnenwärme in verschiedenen Flüssigkeiten.“* Ann. d. Phys., 14, p. 843—847, 1904.

Der Verf. hat vor einigen Jahren mehrere Salzseen Ungarns untersucht und gefunden, dass die Temperatur des Wassers an der Oberfläche wie bei allen anderen Seen nahe mit der Lufttemperatur übereinstimmt, dass sie aber mit der Tiefe kontinuierlich zunimmt und bei Tiefen von 1—2 m ein Maximum bis nahe 70° erreicht, um nach grösseren Tiefen hin allmählich abzunehmen. Die merkwürdige Erscheinung, dass sich zwischen zwei kälteren Wasserschichten lange Zeit hindurch eine mehrere Meter mächtige warme oder bisweilen heisse Schicht befindet, wird nicht erklärt durch die Annahme von im See vorkommenden Thermen oder durch einen Oxydationsprozess von Pflanzenresten usw. Vielmehr führte die Tatsache, dass die in Rede stehenden Salzseen von einer dünnen Süsswasserschicht bedeckt sind, den Verf. zu der Ansicht, dass es sich hier um eine Anhäufung der von den Sonnenstrahlen dem Wasser zugeführten Wärmemenge handelt. Das Wasser wird von den Sonnenstrahlen bis in Tiefen von einigen Metern erwärmt, die Temperatur an der Oberfläche wird aber infolge von Wärmeausgleich mit der bewegten Luft und infolge von Verdunstung nur wenig gesteigert, während die tieferen Schichten die ihnen mitgeteilten Wärmemengen behalten, weil eine Wärmeabgabe nur noch auf dem Wege der sehr geringen Leitung möglich ist, da eine Strömung der warmen Wassermasse nach oben infolge ihres grösseren spezifischen Gewichtes unmöglich gemacht ist.

Wenn diese Erklärung zutreffend ist, muss sich dieselbe Erscheinung auch künstlich hervorrufen lassen, falls nur der notwendigen Bedingung Genüge geschieht, dass eine Flüssigkeit von grösserem spezifischem Gewicht von einer anderen Flüssigkeit mit kleinerer Dichte bedeckt ist. Der Verf. teilt in der vorliegenden kurzen Schrift seine nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuche mit. Er findet in der Tat dieselben oben angegebenen Verhältnisse, wenn er Lösungen von Bittersalz, Glaubersalz, Salmiak und Soda mit einer etwa 10 cm dicken Schicht gewöhnlichen Wassers bedeckt oder auch, wenn auf der Oberfläche von Süsswasser Erd- oder Olivenöl schwimmt. A. Becker.

214 Bakker, G. — *„L'épaisseur de la couche capillaire.“* Journ. de Phys., t. III, p. 927—939, 1904.

Wenn Flüssigkeitslamellen, wie Ölschichten auf Wasser oder Seifenlösung in einem Drahtrechteck usw. immer dünner und dünner werden, so bekommt bekanntlich die glänzende Haut auf einmal an ihrer dünnsten Stelle runde schwarze Flecken, die aussehen wie runde Löcher. Diese Löcher vergrössern sich und vereinigen sich miteinander, so dass es schliesslich so aussieht, als ob zwischen den Teilen der Seifenwasserlamelle leere Zwischenräume entstanden wären. Reinold und Rücker*) haben nun über die Dicke von Seifenwasserlamellen auch an ihrer dünnsten Stelle Messungen gemacht. Sie fanden für die Dicke der unsichtbaren Teile der Lamelle rund 10 $\mu\mu$,**) während der dünnste Teil der sichtbaren Lamelle

*) Phil. Trans. 177, part 11, p. 627, 1886.

**) $\mu\mu$ = millimicron = 10^{-7} cm.

rund etwa 50 $\mu\mu$ Dicke hatte. Die scharfe Begrenzung der schwarzen Flecken ist deshalb, wie zu erwarten war, eine Folge einer plötzlichen Änderung der Dicke der Kapillarschicht.

Der Verf. erklärt nun diese Erscheinung auf folgende Weise.

Wenn **Fig.** 1 ein Teil der Flüssigkeitslamelle darstellt (in vergrössertem Massstab) und die Lamelle ist genügend dick, so befindet sich zwischen

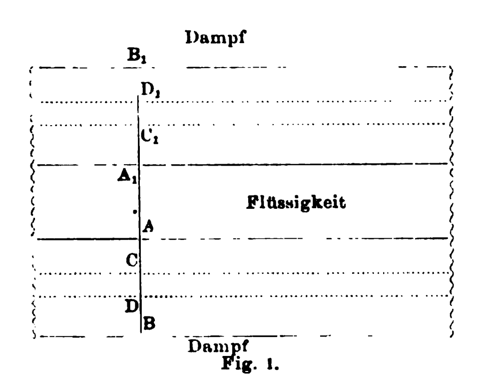


Fig. 1.

den Kapillarschichten AB und A_1B_1 Flüssigkeit und sowohl zwischen A und B als zwischen A_1B_1 eine stetige Änderung der Dichte. Oberhalb B_1 ist Dampf und ebenso unterhalb B. Ziehen wir nun die Lamelle immer mehr aus, so wird sie dünner.. Ist noch genügend Flüssigkeit zwischen A und A_1, so hat man also unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung zwischen A und B und ebenso zwischen A_1 und B_1 alle Phasen der theoretischen Isotherm (Fig. 2) zwischen A und B und zwischen A_1 und B_1 und deshalb auch die Phasen, welche auf sich selbst labil sein würden.

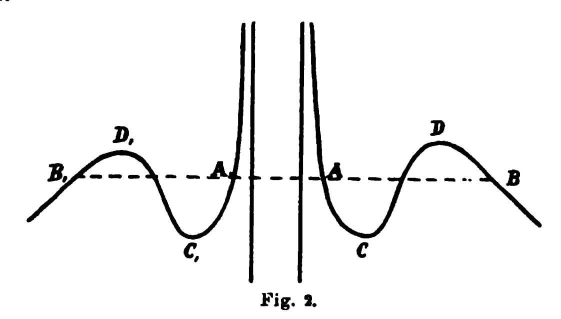


Fig. 2.

Gewissermassen sind also die zwei Kapillarschichten AB und A_1B_1 nur im Gleichgewicht unter der Stütze der homogenen stabilen Flüssigkeitsphase zwischen A und A_1 (Fig. 1) und alles was ausserhalb D und D_1 liegt. Denken wir uns nun, dass die Lamelle noch dünner wird, so sollen zum Ende der labilen Phasen (Punkte C und C_1) einander berühren und es ist wahrscheinlich, dass die Lamelle zusammenstürzt (vielleicht schon früher), um eine neue Gleichgewichtslage zu erhalten; aber da diese neue Lamelle nicht vollständig ist und die Phasen zwischen CD und und C_1D_1 (Fig. 2) nicht enthält, wird sie plötzlich dünner. Ist diese Auffassung richtig, sagt Bakker, so liegt also die zweifache Dicke der Kapillarschicht einer Seiflösung bei gewöhnlichen Temperaturen nach den Messungen von Reinold und Rücker zwischen 10 $\mu\mu$ und 50 $\mu\mu$.

Die Dicke der Kapillarschicht wird durch h dargestellt und die Ungleichheit

$$25\ \mu\mu > h > 5\ \mu\mu$$

aufgestellt.

Ist der Radius der sogenannten Wirkungssphäre der Molekularkräfte gross im Verhältnis zum Molekulardurchmesser,*) so dass als Potentialfunktion der Kräfte zwischen den Volumelementen die Funktion

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

aufzustellen ist, so hat Verf. für die Länge h einer Strecke, welche die Dicke der Kapillarschicht repräsentieren kann, die Ausdrücke**)

$$1a \ldots \quad h = \frac{6}{5\pi f}\,\frac{a^2(\varrho_1-\varrho_2)^2}{H} \quad \text{und} \quad h = \frac{H}{p_1-p} \quad \ldots 1b$$

aufgestellt, wo

$$a = 2\,\pi\,f\,\lambda^2.$$

Ist r die innere Verdampfungswärme, so ist weiter***)

$$r = \left(a - T\frac{d\,a}{d\,T}\right)(\varrho_1-\varrho_2)$$

und der erste Ausdruck für h wird

$$h = \frac{6}{5\,\pi f}\cdot\frac{T_k^2}{(T_k+T)^2}\cdot\frac{r^2}{H} \quad \ldots 2$$

wo also f der Koeffizient der Potentialfunktion

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r},$$

T_k die absolute kritische Temperatur, r die innere Verdampfungswärme und H die Kapillarkonstante darstellt.

Durch Berechnung findet Bakker für Wasser

$$\frac{h_{15}}{h_{200}} = \frac{57}{37}$$

wenn $a = a_1 e^{1-\frac{T}{T_k}}$ gestellt wird und

$$\frac{h_{15}}{h_{200}} = \frac{42}{39}$$

wenn $a = \frac{a_1}{T}$ genommen wird.

Nach Formel 2 bleibt also die Grössenordnung der Dicke der Kapillarschicht von Wasser zwischen 15° C. und 200° C. dieselbe.

Mit Hilfe von Formel 2 wird weiter die Dicke der Kapillarschicht von Wasser bei

$$T = \frac{27}{32}\,T_k$$

berechnet und gefunden $h = 6{,}3\ \mu\mu.$

Die Dicke der Kapillarschicht ist deshalb bei

$$T = 0{,}844\ T_k,$$

noch von derselben Grössenordnung als bei 0° nach den Messungen von Reinold und Rücker.

*) ZS. f. physik. Chem., 48, 17 (1904) und 33, 484 (1900).
**) ZS. f. physik. Chem., 48, 85 (1904).
***) ZS. f. physik. Chem., 12, S. 288 (1898).

Der Verf. macht weiter aufmerksam auf die Grösse negativer Drucke in der Kapillarschicht bei gewöhnlichen Temperaturen. Da für Wasser bei 0^0 der Dampfdruck p_1 vernachlässigt werden kann, findet er

$$h = \frac{H}{p_1 - p}, \text{ woraus } : -p = \frac{H}{h} = \frac{75,8}{15 \times 10^{-7}} \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}$$

oder rund $-p = 50$ Atmosphären.

In die schwarzen Flecken, welche im Gleichgewicht sind mit den sichtbaren Teilen der Flüssigkeitslamellen, ist die Dicke kleiner als in den übrigen Teilen und wird also der absolute Wert, der negative Druck, noch grösser.

Van der Waals, der, wie Bakker bemerkt, der erste war, der die Dicke einer Kapillarschicht berechnet, fand

$$h = \frac{H}{K}$$

wo H die Kapillarkonstante und K der Molekulardruck von Laplace

$$(K = a\,\varrho^2)$$

darstellt. Der Verf. lässt nun sehen, dass der van der Waalssche Wert zu klein ist. Auf thermodynamische Wege findet der Verf.

$$h > \frac{1 - \frac{T}{H}\frac{dH}{dT}}{1 - \frac{T}{a}\frac{da}{dT}} \cdot \frac{\varrho_1^2}{\varrho_1^2 - \varrho_2^2}$$

wo a den Koeffizient des Laplaceschen Ausdrucks des Molekulardruckes (und deshalb auch die Funktion der van der Waalsschen Zustandsgleichung), ϱ_1 die Dichte der Flüssigkeit und ϱ_2 die Dichte des Dampfes bedeutet.

Für Äther bei 189 ^{0} berechnet Bakker

$$h > 81 \frac{H}{a\,\varrho_1^2}$$

und für Pentane bei 196,5 ^{0} findet er

$$h > 403 \frac{H}{a\,\varrho_1^2}.$$

Zum Schluss wird bemerkt, dass die Berechnungen unmittelbar oberhalb der Temperatur, wo der Meniscus in eine Kapillare von Natterer verschwindet (Temp. von Cagniard-Latour), keinen Sinn haben, da in einer Arbeit, welche später veröffentlicht werden soll, gezeigt werden soll, dass zwischen dieser Temperatur und der kritischen (wo die Densität im Versuchsrohr in allen Punkten dieselbe geworden ist) eine Kapillarspannung besteht, während die gewöhnlichen Berechnungen der Kapillarkonstante aus der Aufsteigung der Flüssigkeit in eine kapillare Null zum Wert geben.

s'Gravenhage. (Eing. 23. Dez. 1904.) Autoreferat.

215. **Kelvin**, Lord. — *„On Electric Insulation in ‚Vacuum'."* Phil. Mag. (6), 8, p. 534—538, 1904.

A discussion of the question whether „vacuum" is an insulator or conductor. The results of many experimenters, and the atomic theory of electricity have thoroughly confirmed the view that the space of the best modern vacuum, and generally, of space occupied only by the lumini erous ether, is a very perfect non-resister of electricity passing through it. The resistance experienced is a resistance of glass, or metal or other solid or liquid, against the extraction of electrions from it, or against the tearing away of electrified fragments of its own substance.

Figures are given to convey some idea of the force required to tear an electrion out of an atom of the metal of the kathode in a very high vacuum. W. W. Taylor.

216. Crémieu, V. et **Malcles**, L. — *„Recherches sur les diélectriques solides."* C. R., t. 139, p. 790—792, 1904.

Les expériences faites par Pender et Crémieu sur la convection électrique ont donné des résultats contradictoires; les résultats parfois négatifs obtenus sont dus à des anomalies de l'influence électrique à travers des diélectriques solides. Les expériences actuelles ont pour but d'étudier d'abord qualitativement puis quantitativement ces phénomènes. C. Marie.

Stöchiometrie.

217. Abegg, R. — *„Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen."* ZS. für anorg. Chem., Bd. 39, p. 330—380, 1904.

Die vorliegende Mitteilung ist eine erweiterte Bearbeitung der Abhandlung „Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen" in Christiania Videnskabs Selskabets Skrifter 1902 (No. 12). — Es soll der Versuch gemacht werden, die Molekelverbindungen — zu denen im weiteren Sinne auch die Lösungen gezählt werden — als „Resultat von Atomaffinitäten" zu betrachten, wobei natürlich die Konstanz der Valenz aufgegeben werden muss. Den Kernpunkt der Anschauungen des Rf. bilden die folgenden Sätze:

„Jedes Element besitzt sowohl eine positive wie eine negative Maximalvalenz, die sich stets zur Zahl 8 summieren, und zwar entspricht die erstere der Gruppennummer" (des Elementes im periodischen System). „Ob ein Element seine positive oder negative Elektrovalenz betätigt, hängt von der polaren Natur seiner Verbindungsgenossen ab. Die Betätigung einer Valenzart scheint die der anderen sehr stark zu hindern, ohne sie jedoch . . . ganz aufzuheben." Die an Zahl geringeren (und deswegen stärkeren) Valenzen werden als Normalvalenzen, die anderen als Kontravalenzen bezeichnet. „Die Betätigung der maximalen Valenz ist nicht notwendig; je grösser die Maximalvalenz ist, desto mehr Valenzstellen neigen dazu, latent zu werden, so dass namentlich die Kontravalenzen selten völlig abgesättigt sind. Ein wachsendes Atomgewicht erleichtert ihre Betätigung. Die negative Elektroaffinität ist entsprechend den Eigenschaften des negativen Elektrons erheblich schwächer als die positive, was wiederum für die Kontravalenzen besonders zur Geltung kommt."

Es ist leider nicht möglich, auszugsweise die Herleitung dieser Sätze, ihre Erläuterung an Beispielen sowie ihre Anwendung zur zusammenfassenden Erklärung der einfachen und komplexen Verbindungen zu geben. — Wer sich für die moderne Entwicklung des Valenzproblems interessiert, wird die Arbeit im Original lesen müssen. Koppel.

218. Kelvin, Lord. — *„Plan of a Combination of Atoms to have the Properties of Polonium or Radium."* Phil. Mag. (6), 7, p. 528—534, 1904.

Arrangements of atoms and electrions which illustrate the properties of

1. storing a large finite amount of energy in a combination having very narrow stability, and

2. of expending this energy in shooting off, with very great velocity, vitreously and resinously electrified particles.

For details and figures the original paper must be consulted.

W. W. Taylor.

219. Przibylla, C. — „*Das spezifische Gewicht des Sylvins, des Bischofits und des Carnallits und die Bildung des letzteren aus seinen Komponenten.*“ Centralbl. f. Min., p. 234—241, 1904.

Der Verf. hat folgende spez. Gew. ermittelt: Sylvin 1,9872, Bischofit 1,5907, Carnallit 1,6018 für 4° ber. Daraus ergeben sich die folgenden Molekularvolumina: Sylvin 37,53, Bischofit 127,86, Carnallit 173,57.

Aus diesen Zahlen folgert der Verf., dass bei der Bildung eines Mol. Carnallit aus Bischofit + Sylvin eine Volumzunahme von 8,18 Vol. oder 4,95 % stattfinden muss.

Den Schmelzpunkt des Bischofits hat der Verf. zu 116,8° gefunden.

Mit ganz einfachen Hilfsmitteln hat der Verf. die Lösungswärme von Carnallit und dessen Komponenten experimentell bestimmt, und daraus die Bildungswärme des Carnallits zu + 23,6 K. berechnet.

Die Lösungswärme pro Mol. Bischofit ist zu + 30,4 K gefunden worden (Thomsen 29 K).

d'Ans.

220. Przibram, H. — „*Formregulationen verletzter Kristalle.*“ ZS. f. Kristallogr., Bd. 39, p. 576—582, 1904.

Der Verf. kommt auf Grund seiner Versuche zu folgendem Schluss: „Die Kristalle vermögen ihre Form nach Verletzung wieder herzustellen, wenn die inneren (Aggregats-) und die äusseren (Kontakt-, Nährlösungs-) Bedingungen eine Anlagerung oder Umlagerung von Teilchen gestatten und zwar auch dann, wenn keine absolute Massenzunahme des Kristalles erfolgen kann.“

d'Ans.

221. Goebel, J. B. — „*Über die genauere Zustandsgleichung der Gase. III.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 238—240, 1904.

Schreibt man die allgemeine Zustandsgleichung in der Form

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{\varepsilon \lambda}{(v - \beta v_m)^2}$$

(vgl. die Ref. No. 674 und 1528), so bedeutet in dieser Gleichung ε die spezifische Anziehung, d. h. diejenige Anziehung, welche zwei in der Einheit der Entfernung konzentriert gedachte Masseneinheiten auf einander ausüben. Wählt man als Einheit der Entfernung das Zentimeter, als Einheit der Masse das Gramm, als diejenige Einheit, in welcher die Anziehung ε gemessen werden soll, das Kilogramm, so erhält man zur Berechnung der letzteren die Gleichung

$$\varepsilon = 10^8 \cdot 1{,}45 \frac{a}{M^2},$$

worin a den betreffenden Koeffizienten der van der Waalsschen Zustandsgleichung, M das Molekulargewicht des Stoffes bedeutet.

In der Abhandlung wird nun gezeigt, dass man ε (und somit auch a) innerhalb gewisser Gruppen von gleichartigen Verbindungen nach empirischen Gleichungen von einer ganz bestimmten Form berechnen kann. Für Kohlenwasserstoffe und solche Verbindungen, welche durch Einführung von Chlor in Kohlenwasserstoffe entstehen, hat man z. B.

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha + \alpha_C n_C + \alpha_{Cl} n_{Cl} - \alpha_{CH} n_C n_H - \alpha_{ClH} n_{Cl} n_H.$$

Hierin bedeutet n_C die Anzahl der Kohlenstoffatome, n_{Cl} diejenige der Chloratome, n_H diejenige der Wasserstoffatome; die Grössen α sind Konstanten. Für 4 andere Gruppen, welche kein Chlor enthalten ($n_{Cl} = 0$), lautet die Gleichung entsprechend

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha + \alpha_C n_C - \alpha_{CH} n_C n_H.$$

In der folgenden Tabelle sind die für die verschiedenen Gruppen geltenden Koeffizienten α zusammengestellt.

Gruppen	α	α_C	α_{CH}	α_{Cl}	α_{ClH}
Kohlenwasserstoffe u. deren Chlorsubstitutionsprodukte	0,000854	0,000120	0,00000185	0,000860	0,000025
Amine	0,000244	0,000288	0,00000880		
Fettsäure-Ester	0,000856	0,000109	0,00000280		
Äther	0,000885	0,000421	0,00002470		
Alkohole	0,000038				

Mit Verwendung dieser wenigen Konstanten kann die Grösse ε, also auch die van der Waalssche Konstante a für eine grosse Anzahl von Verbindungen ziemlich genau vorausberechnet werden. Die 3 letzten Koeffizientenreihen wurden vom Verf. erst neuerdings bestimmt und sind im besprochenen Aufsatz noch nicht enthalten.

Mainz, d. 8. Januar 1905. Autoreferat.

222. Young, Sydney. — „*On the Boiling-Points of Homologous Compounds.*“ Phil. Mag., (6), 9, p. 1—19, 1905; also British association Report for 1904. Presidential address to Section B.

The statement by Kopp that 'a constant difference in chemical composition is accompanied by a constant difference in boiling point, is not generally true; it is certainly incorrect in the case of homologous series of compounds of which the molecules are not associated in either the liquid or gaseous state.

Various formulae have been suggested to reproduce the boiling points of particular series, notably the paraffins, the temperature being regarded as a function of the molecular weight, the number of carbon atoms and so on. The author suggests that the rise of boiling point for an increment of CH_2 may be conveniently regarded as being mainly a function of the temperature and he proposes the formula

$$\triangle = \frac{144 \cdot 86}{T^{0 \cdot 0148 \sqrt{T}}}$$

(where $\triangle$ is the difference between the boiling point, T, of any non-associating substance and that of its next higher homologue).

The formula does not hold good in the case of associating substances (Kopp's law holds better for these compounds than for others), nor, as a rule, for the two or three lowest members of a homologous series of non-associating liquids, the errors are also greater for the esters than for non-associating substances, and the author thinks it probable, for this and other reasons, that there is slight molecular association in the case of the esters.

On the other hand the values of $\triangle$ may probably be calculated from the formula with an error rarely exceeding $1^{0}\cdot5$ and generally less than 1^{0} for the majority of organic compounds which contain one or more $C-CH_2-C$ groups, provided that their molecules are not associated in the liquid state; that is to say, for the hydrocarbons and their halogen derivatives, the ethers, aldehydes, amines, hydrosulphides, and the higher esters, cyanides, nitrocompounds and ketones, probably also for all esters which contain an iso-group in the variable alkyl radical, and possibly for acids and even alcohols of very high molecular weight.

Dublin, Trinity College. (Eing. 11. Januar 1905.) Author.

223. Barger, G. — *„A Microscopical Method of Determining Molecular Weights.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 286–324, 1904.

The method, of which a preliminary account has already been given (Proc. Chem. Soc., 19, p. 121, 1903), is now described in detail, and a large number of results obtained by its application is given.

The method is based upon the comparison of the vapour pressures of two solutions, one of a standard substance, and the other of the substance the molecular weight of which is to be determined, which are introduced, in alternate drops, into a capillary tube. The tube is then sealed at each end. Any difference in vapour pressure between the two solutions will give rise to a distillation of solvent from the solution of higher to that of lower vapour pressure, and produce a corresponding decrease and increase, respectively, in the size of the drops. The change in size is measured by means of an eye-piece micrometer, and two solutions of the standard substance are found by experiment, one of which is hyper- the other hypo-tonic to the solution under examination. By dividing the concentration of this solution, in grams per litre, by the molecular concentration of the standard solutions, in gram-molecules per litre, two limiting values for the required molecular weight are obtained.

As the result of some hundred determinations with eleven different solvents, including ether, xylene and light petroleum (pure solvents are not essential) it is found that the experimental error varies from 5 to 10 per cent.

As standard substances benzil and azobenzene, and cane sugar and boric acid, are recommended for organic solvents and water respectively, but others have also been used with good results.

The study, by this method, of the association of cinnamic acid in mixtures of chloroform and methyl alcohol, and of benzoic acid in mixtures of benzene and ethyl alcohol, has shown that a small proportion of the alcohol is sufficient, in each case, to reduce the molecular weight of the acid to its normal value.

With reference to the low value for the molecular weight of α-phenylbenzylmethylammonium iodide obtained by Wedekind by the boiling-point method (ZS. f. physik. Chem., 43, p. 235, 1903), it is shown that by the microscopical method numbers are obtained which indicate that, when first dissolved, the substance is associated, but on standing the molecular weight slowly diminishes to somewhat below the normal value; by heating the solution the molecular concentration is considerably increased.

E. W. Lewis.

224. Jahn, Hans. — *„Über die Erniedrigung des Gefrierpunktes in den verdünnten Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 129–168, 1904.

Verf. misstmittelst zweier in $^1/_{100}{}^0$ geteilter Fuessscher Thermometer die Gefrierpunktserniedrigungen von 0,3 bis 0,025 n. Lösungen von LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NaBr, KBr. Wasser und Lösung, je 750 ccm, befinden sich nebeneinander in einem doppelwandigen Kessel, der in einem durch Eis-NaCl-Wassergemische geeignet temperierten, stark durchgerührten Kühlbad steht. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten werden mit Hilfe zweier doppelbodiger Ag-Gaze-Rührer mechanisch durchgerührt; die Lösung wird nach jedem Versuch analysiert. Die Thermometer werden bis auf 0,0002° mittelst eines Okularmikroskopes abgelesen, doch sind die zehntausendstel Grade nur Rechnungsstelle. Auf Reinheit der Salze und des Wassers („Leitfähigkeitswasser“ von Kahlbaum) und genaue Analysen wird besonderer Wert gelegt. Die üblichen Korrekturen können, da sie für Wasser und Lösung fast gleich sind und stets für eine grosse Eismenge gesorgt wird, vernachlässigt werden. Ist die Gefrierpunktserniedrigung Δ, die Normalität (nach Raoult) N, so gelten für die Lösungen, deren Normalität unter 0,1 liegt, folgende Formeln:

$$\text{KCl}: \Delta = 3{,}5605\,N - 0{,}98196\,N^2,$$
$$\text{NaCl}: \Delta = 3{,}5582\,N - 0{,}87452\,N^2,$$
$$\text{LiCl}: \Delta = 3{,}6116\,N - 0{,}88570\,N^2.$$

Für die konzentrierteren Lösungen und die Lösungen der anderen Salze findet Verf. (mit Auswahl):

LiCl		NaCl		KCl	
N	$\frac{\Delta}{N}$	N	$\frac{\Delta}{N}$	N	$\frac{\Delta}{N}$
0,294	3,533 °	0,301	3,403 °	0,339	3,341 °
0,204	3,481	0,201	3,429	0,201	3,386
0,0973	3,525	0,100	3.470	0.100	3,465

CsCl		KBr		NaBr	
N	$\frac{\Delta}{N}$	N	$\frac{\Delta}{N}$	N	$\frac{\Delta}{N}$
0,208	3,332 °	0,304	3,364 °	0,305	3,444 °
0,104	3,431	0,203	3,391	0,203	3,459
0,0518	3,509	0,102	3,431	0,102	3,511
0,0256	3,570	0,0509	3,491	0,0538	3,544
		0,0254	3,549	0,0254	3,602

Das LiCl, das ein deutliches Minimum zeigt, fällt vollständig aus der Reihe heraus; die durchweg sehr hohen Zahlen für NaBr gibt Verf. nur mit Vorbehalt wieder. Die Übereinstimmung mit früheren Autoren (Abegg, Loomis, Richards, Jones, Raoult) ist gut, z. T. sehr gut.

Die aus den Kohlrauschschen Leitfähigkeiten und aus den Gefrierpunktserniedrigungen (mittelst des Wertes 1,854 ° für die molekulare Erniedrigung) berechneten Werte für die Ionenkonzentrationen stimmen für NaCl und KCl gut, für LiCl gibt die kryoskopische Methode zu grosse, für

CsCl und KBr zu kleine Werte. Das einfache Massenwirkungsgesetz gilt für keines der Salze; die „Konstanten“ nehmen mit steigender Verdünnung ohne Halten ab; Verf. hält daher die Werte für die Ionenkonzentrationen für falsch.

Nimmt man an, dass die Salze in einer 0,001 n. Lösung schon vollständig dissoziiert sind, dass das weitere Steigen der molekularen Leitvermögen durch Zersetzung der Salze und Verunreinigungen des Wassers bedingt ist, die Λ_∞ daher zu hoch sind (cf. Rothmund und Drucker), so erhält man für NaCl ($\Lambda_\infty = 106{,}85$) aus 0,002—0,01 n. Lösungen die Dissoziationskonstante 0,160, für KCl ($\Lambda_\infty = 127{,}65$) 0,190, für CsCl ($\Lambda_\infty = 130{,}05$) ca. 0,25, für LiCl ($96{,}85 = \Lambda_\infty$) ca. 0,17, für KBr ($\Lambda_\infty = 129{,}7$) ca. 0,19.

Zu fast den gleichen Werten führen die vom Verf. (ZS. f. physik. Chem., 41, 257, 1902) abgeleiteten erweiterten Gleichungen für die Gefrierpunktserniedrigung und die Dissoziationsisotherme, in die zwei Konstanten für die Wechselwirkung der Ionen untereinander und mit den nicht dissoziierten Molekeln eingehen. Die Konstanten, die zu ungefähr den obigen Werten führen, nehmen mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls regelmässig ab, was durch theoretische Erwägungen (grössere Beweglichkeiten der Ionen, daher geringere Störungen) plausibel gemacht wird. Die Dissoziationskonstanten sind für NaCl 0,167, für KCl 0,201, für CsCl 0,26, für LiCl 0,165, für KBr 0,175. Mit Hilfe der aus diesen Zahlen berechneten Ionenkonzentrationen und der erweiterten Gleichung für die E. M. K. von Konzentrationsketten lassen sich die vom Verf. gefundenen Potentialdifferenzen bis auf wenige Zehntel Millivolt berechnen. Sind die berechneten Ionenkonzentrationen richtig, d. h. ergibt das Leitvermögen in konzentrierteren Lösungen zu hohe Werte, so muss die Beweglichkeit der Ionen mit steigender Konzentration nicht unerheblich steigen, Verf. berechnet die Interpolationswerte für die verschiedenen Ionenbeweglichkeiten. Die Gleichung

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha$$

wird dann ein Grenzgesetz, genau wie die einfache Dissoziationsisotherme, die einfachen van't Hoffschen Gleichungen und die Nernstsche einfache Formel für die Konzentrationselemente.

Berlin, II. chem. Inst. (Eing. 31. Dez. 1904.) W. A. Roth, Berlin.

225. **Burt**, B. C. — *„The vapour pressure of sulphuric acid solutions and the molecular condition of sulphuric acid in concentrated solution.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1339—1355, 1904.

The author has observed the actual boiling-points of solutions of sulphuric acid under various pressures, the solutions used varying in strength from 25 % to 95 % H_2SO_4, and finds that the values for the vapour pressures so obtained lie on smooth curves when plotted against temperature and concentration.

The values for molecular weight, calculated from Raoult's corrected formula:

$$m = M \frac{g}{G} \cdot \frac{p'}{p - p'}$$

— where m is the molecular weight of solute, M that of the solvent in the gaseous state, g the weight of solute, G the weight of solvent, p the vapour pressure of pure solvent and p′ the vapour pressure of solution, —

vary considerably, increasing with rise of temperature and decreasing with increase in concentration, and smooth curves are not obtained by plotting them against temperature and concentration.

These results go to support the idea that in solution combination ensues between sulphuric acid and water, although there is no evidence to show that definite hydrates exist in the solution:

As concentration increases the tendency to complex-formation will increase and the calculated molecular weight decrease: whereas with a rise in temperature the reverse will be the case.

The question is possibly further complicated by the electrolytic dissociation of the hydrates into other ions than 2 H′ and SO_4'' and the author suggests that the investigation should be extended to less concentrated solutions where the molecular weights obtained could be more easily compared with the values calculated from conductivity measurements.

E. W. Lewis.

226. Gardner, D. und **Gerassimoff,** D. — *„Über die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren durch Messung der Leitfähigkeit.“* ZS. f. phys. Chem., 48, p. 359 - 364, 1904.

Eine Arbeit von Kohlrausch (dieselbe Ztschr. 44, 197, 1903) enthält bereits Angaben über Leitfähigkeit von Baryumkarbonatlösungen. indes halten die Verf. eine Neubestimmung dieser Werte für vorteilhaft. Es werden zuerst genau nach den Angaben und unter Berücksichtigung aller von Kohlrausch verwendeten Vorsichtsmassregeln Leitfähigkeitsmessungen bei 18° angestellt; dabei werden blanke Pt-Elektroden angewandt. Verschiedene Versuche geben für die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung bei 18° den Mittelwert $28{,}6 \cdot 10^{-6}$; der Kohlrauschsche Wert ist $25.5 \cdot 10^{-6}$. Die Differenz ist eventuell kleiner, da Kohlrausch möglicherweise mit Quecksilbereinheiten gerechnet hat. Diese Werte der Leitfähigkeiten zur Berechnung der Löslichkeit des Baryumkarbonats zu verwenden, ist jedenfalls unstatthaft da dieselben wegen der Hydrolyse viel zu hoch sind. In alkalischen Lösungen nimmt die Hydrolyse im vorliegenden Fall ganz geringe Werte an; deshalb werden jetzt Leitfähigkeitsmessungen angestellt von Lösungen von Baryumkarbonat in Natronlauge, mit allmählich steigendem Gehalt an NaOH. Von der gefundenen Leitfähigkeit wird die der verwendeten Natronlauge sowie die des Wassers abgezogen, der Rest entspricht dann dem gelösten Karbonat. Bei diesen Versuchen fällt die Leitfähigkeit des Karbonats mit steigender Alkalität und erreicht schliesslich bei 18° den annähernd konstant bleibenden Wert von $6{,}0 \cdot 10^{-6}$.

Ähnliche Versuche mit wässerigen Lösungen von Baryumsulfat zeigen, dass dieses nicht hydrolysiert ist, denn die Leitfähigkeit ist in Natronlauge dieselbe wie in reinem Wasser. G. Just.

227. Blanchard, A. A. — *„The Viscosity of Solutions in Relation to the Constitution of the Dissolved Substance.“* J. Am. Chem. Soc., p. 1315—1339, Oct. 1904.

If ammonia is added to solutions of salts of Silver, Copper, and Zinc in sufficient amount to redissolve the basic precipitate at first formed, the viscosity of the solution is thereby much reduced. Further additions of ammonia have the same effect in increasing the viscosity as they would have upon pure water. The composition of the complex existing in solution can be inferred from the form of the viscosity curve. The conclusions by this method for the metal-ammonia salts agree with those already found by other methods.

The viscosity of solutions as ordinarily represented takes into account only the given volume of liquid which contains the dissolved substance. applying thus to varying amounts of the solvent. A correction is applied which to a certain extent fulfils the purpose of having the figure for each dilution always refer to the same amount of solvent.

An inspection of the curves of the corrected viscosity shows that beyond the point of re-solution of the basic salt, the curves for ammonia with silber nitrate, copper nitrate, zinc chloride, and pure water almost coincide; while those of ammonia with the sulphates of zinc and copper lie considerably above, although they run roughly in the same direction as, those of the former. If the curves are drawn for the uncorrected viscosity, the same conclusion regarding composition are made evident, but the latter striking singularity is not seen.

The decrease of viscosity with addition of ammonia to metal salt solutions is compared with the negative viscosity of certain solutions and both seem to find a reasonable explanation in the hydrate or solvate theory of solution.

A few series of determinations with additions of water to solutions in ethyl alcohol were made. No very definite conclusions are drawn from them, yet they support to a certain extent the suggestion made that the slower rate of migration and the higher viscosities of the ions of the alkali metals lower in atomic weight are due to a greater tendency to combine with molecules of solvent. A maximum of increase in viscosity for copper chloride in mixtures of ethyl alcohol and water corresponds with a minimum in conductivity observed by Jones and Lindsay in similar solutions, both perhaps being due to a maximum formation of highly associated molecules.

Massachusetts Institute of Technology, Boston. (Eing. 12. Dez. 1904.)

Author.

228. Carse, G. A. — *„On the Thermal Expansion of dilute Solutions of certain Hydroxides.“* Proc. Roy. Soc. Edin., 25, p 281—291, 1904.

In the case of certain hydroxides, the volume of a dilute aqueous solution is less than the volume of water used in its preparation. The author has investigated solutions of sodium hydroxide, of barium hydroxide, and of strontium hydroxide, to ascertain whether they exhibit this property of negative expansion, and how the excess of volume of solution over the volume of the constituent water varies with temperature.

For solutions of sodium hydroxide below a certain concentration the expansion is negative, and becomes less numerically with rise of temperature. All the solutions of barium hydroxide examined have a negative expansion, and the effect of temperature is very slight.

The strontium hydroxide solutions also exhibit negative expansion, which becomes less numerically with rise of temperature, and, in the case of the most dilute solution, it changes from a negative to a positive expansion with rise of temperature. W. W. Taylor.

229. Gatin-Gružewska, Mme. Z. und **Biltz,** W. — *„Ultramikroskopische Beobachtungen an Lösungen reinen Glykogens.“* Sep.-Abdr. Arch. f. d. ges. Physiol., 105. p. 115—120, 1904.

Unter Beachtung aller für genaue Beobachtungen bisher als notwendig erkannter Vorsichtsmassregeln wurden Glykogenpräparate, welche im physiologischen Laboratorium in Bonn in sehr hohem Grade von Reinheit dar-

gestellt worden waren, der Beobachtung auf ultramikroskopische Teilchen hin nach dem Verfahren von Siedentopf und Zsigmondy unterworfen. 0,07 % Glykogen zeigte einen starken, weisslichen Lichtkegel mit zahlreichen, weissen Teilchen mit langsamen, oszillatorischen Eigenbewegungen, deren Licht teilweise polarisiert war. Der Untergrund schien aus Teilchen zu bestehen, deren Abstände an der Grenze der Auflösbarkeit lagen. Bei 0.007 % Glykogen war die Erkennung von Teilchen viel schwieriger, bei einer Verdünnung von 1 : 300000 waren keine Teilchen mehr wahrnehmbar. Die Lösungen verarmten mit der Zeit an sichtbaren Teilchen. Diese Befunde bestätigen die Ausführungen Rählmanns in der Münch. Med. Wochenschr., 1903, S. 2089, abgesehen von der stärksten Verdünnung.

Zusatz von Salzen oder verdünnter Jodlösung riefen keine Änderung des ultramikroskopischen Bildes hervor. Bei Zusatz von Essigsäure traten helle Teilchen mit wechselndem Farbenspiel auf. Genauer geprüft wurden die Veränderungen, welche Alkohol verschiedener Konzentration hervorrief.

Glykogen zeigte sich also als in Wasser kolloidal gelöst. Die Ausfällung des gelösten Stoffes durch Alkohol schritt mit der Konzentration des Fällungsmittels kontinuierlich fort. Ehlers.

Chemische Mechanik.

230. Fawsitt, Charles E. — „*The Decomposition of Methylcarbamide.*" Journ. Chem. Soc., 85, p. 1581—1591, 1904.

The author has already (ZS. f. physikal. Chem., 41, p. 601, 1902) investigated the decomposition of carbamide and the present paper deals with an investigation on Methylcarbamide conducted on precisely similar lines. It is found that the theory put forward to explain the decomposition of carbamide is also applicable to the present case, and it is considered probable that all the alkylcarbamides will be found to show a similar mechanism of decomposition. The decomposition of methylcarbamide by acids is due to a transformation of the methylcarbamide into methylamine cyanate which is subsequently decomposed by the acid.

The (first) transformation is a reaction of the first order, and the velocity coefficient is almost exactly one half that of carbamide. It is only the free carbamide which represents the active concentration of substance decomposing at any instant. A direct hydrolysis is brought about only very slightly even by very concentrated alkali, and the reaction with pure water is very much slower than is the case with carbamide.

Author.

231. de Forcrand. — „*Sur la possibilité des réactions chimiques.*" C. R., t. 139, p. 906—908, 1904.

La discussion des conditions de possibilité d'une réaction chimique montre que la règle thermochimique $q > 0$ reste le seul criterium: q représente ici la quantité de chaleur correspondant à la réaction. C. Marie.

232. de Forcrand. — „*Sur la prévision des réactions chimiques.*" C. R., t. 139, p. 908—911, 1904.

Dans cette note l'auteur pour plusieurs réactions possibles cherche qu'elle est celle qui doit se produire.

Il montre que la thermodynamique amène à une règle (Principe du maximum de chaleur transformable) qui ne diffère du principe du travail maximum de Berthelot que par l'introduction d'un terme correctif;

en pratique d'ailleurs ce terme correctif est le plus souvent négligeable de telle sorte que le principe du travail maximum reste avec toutes ses restrictions le seul fil conducteur que nous possédons actuellement.

C. Marie.

233. **Dimroth**, Otto. — „*Über desmotrope Verbindungen. (Erste Abhandlung.)*" Liebigs Ann. d. Chem., 335, p. 1—112, 1904.

Vor einiger Zeit hatte der Autor einen neuen Fall von Keto-enol-desmotropie beschrieben,*) der nunmehr einer eingehenden Untersuchung mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden unterworfen wurde. Es handelt sich um den 1-Phenyl-5-oxy-1, 2, 3-triazol-4-karbonsäuremethylester (I) und die zugehörige Ketoform, den 1-Phenyl-5-triazolon-4-karbonsäuremethylester (II).

```
      C6H5                          C6H5
       |                             |
       N                             N
      / \                           / \
     N   C — OH    I               N   C = O     II
     ‖   ‖                         ‖   |  /H
     N—C — COOCH3                  N—C <
                                          \COOCH3
```

Für die Untersuchung des Isomerisationsprozesses von entscheidender Bedeutung war der starke Säurecharakter des Enols; Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit ergaben eine Dissoziationskonstante 100 K = 1,5. Es liegt also eine Säure vor, welche trotz des Fehlens einer Karboxylgruppe erheblich stärker ist, als die meisten Karbonsäuren; sie ist etwa so stark, wie die stark negativ substituierten Benzoesäuren: der Enolester rötet blaues Lackmuspapier und lässt sich mit Kalilauge oder Barytwasser scharf titrieren.

Wenn es gelang, das Enol neben Ketoester durch Titration zu bestimmen, so musste sich auf diesem Wege auch die Aufgabe lösen lassen, die Geschwindigkeit der desmotropen Umlagerung in exakter Weise zu messen. Dies gelang durch einen Kunstgriff, indem in einer Lösung von Jodkalium und Kaliumjodat ein Äquivalent Enolester ein Atom Jod in Freiheit setzt, das sich mit Natriumthiosulfat bestimmen lässt (eine Titration in nichtorganischen Lösungsmitteln auf gewöhnlichem Wege ist nicht durchführbar, weil hier der Ketoester durch Alkalien schnell enolisiert wird). Die erste Frage, die mit Hilfe dieser Methode gelöst werden sollte, war, ob die Ketisierung des Enolesters in organischen Lösungsmitteln vollständig ist, oder ob sie zu einem Gleichgewichtszustande führt. Es zeigte sich, dass hier die Natur des Lösungsmittels eine bedeutende Rolle spielt, und zwar in dem Sinne, dass in methyl- und äthylalkoholischer Lösung ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in dem allerdings die Menge des Enols gegenüber derjenigen des Ketoesters ausserordentlich zurücktritt: eine im Gleichgewicht befindliche Lösung in Methylalkohol enthält Enol- und Ketoester im Verhältnis von 1 zu 150, in Äthylalkohol im Verhältnis von 1 zu 300; das Gleichgewicht ist von beiden Seiten aus erreichbar.

Die Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit ergab, dass der Vorgang nach der Gleichung der monomolekularen Reaktion:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)$$

*) Ber. d. D. chem. Ges., 35, p. 4041, 1902.

verläuft, aus der sich eine Konstante berechnen lässt. Für die Temperatur von 25 ° gelten folgende Grössen:

Lösungsmittel	K	Temperatur-koeffizient für 10°	Dielektrizitäts-konstante für 18 °
Wasser	0,000023	4,6	81,7
Methylalkohol . . .	0,0053		32,5
Äthylalkohol	0,0102	4,5	21,7
Azeton	0,0527		20,7
Äther	0,13		4,36
Chloroform	0,27	5,3	4,95

Die Tabelle zeigt, dass die Umlagerungsgeschwindigkeit in ganz ausserordentlicher Weise vom Lösungsmittel beeinflusst wird; in Wasser ist sie so gering, dass man das Enol sogar aus Wasser von 50 ° ohne merkliche Zersetzung umkristallisieren kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ihren Höhepunkt in Chloroformlösung, wo sie mehr als 10 000 mal grösser ist als im Wasser; von der Verdünnung ist sie unabhängig, dagegen hängt sie in hohem Masse von der Temperatur ab, die Geschwindigkeit wächst für 10 ° Temperaturerhöhung auf den 4,6—5,3fachen Wert. Diese Zahl ist auffallend gross, denn nach Messungen, die über den Temperatureinfluss bei sonstigen Umsätzen vorliegen, beobachtet man durchschnittlich bei einer Temperatursteigerung um 10 ° nur eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Geschwindigkeit.

Was den Zusammenhang der Umlagerungsgeschwindigkeit mit der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels bezw. mit der Dielektrizitätskonstante betrifft, so ist der Verf. zu folgenden Schlussfolgerungen gelangt: Nach den derzeitigen Kenntnissen scheint zwischen der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer Fähigkeit, tautomere Substanzen zu isomerisieren, eine Beziehung zu bestehen. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Bei den meisten bis jetzt studierten Verbindungen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissoziierenden Medien, Wasser, Alkohol usw. am grössten und nimmt im allgemeinen in derselben Reihenfolge ab, wie die dissozierende Kraft abnimmt.

Bei einer zweiten Gruppe von Verbindungen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissoziierenden Medien am kleinsten und steigt mit abnehmender Dielektrizitätskonstante an.

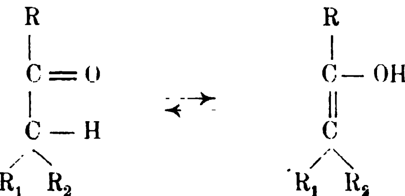
Somit ist die Sachlage viel komplizierter als es bisher schien und weitere Untersuchungen um so notwendiger, als ein absoluter Parallelismus zwischen Umlagerungsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante nicht besteht.

Im Gegensatz zu Untersuchungen von anderer Seite hat sich folgende Regel ergeben: Je grösser die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, desto mehr ist das Enol gegenüber dem Ketoester begünstigt.

Definiert man vom Standpunkt der kinetischen Molekulartheorie aus das Gleichgewicht nicht als statischen, sondern als dynamischen Zustand, so ergibt eine Berechnung, dass z. B. für Methylalkohol als Lösungsmittel bei 25 ° Gleichgewicht herrscht, wenn in der Minute von rund 190 Molekeln Enolester je einer ketisiert und in derselben Zeit von 28 500 Ketomolekeln je einer enolisiert wird. Wenn man die Zeit zu bestimmen sucht, in der

eine einzelne Ketomolekel einmal die Umformung durchgemacht hat, welche alle Molekeln fortgesetzt erfahren, nämlich die Verwandlung in Enol und die Rückverwandlung in Ketoester, so ergibt sich im Durchschnitt eine Zeit von nahezu 20 Tagen; für eine äthylalkoholische Lösung von 25 ⁰ berechnet sich für den analogen Vorgang eine Zeit von 29 500 Minuten = $20^1/_2$ Tagen. Im Gleichgewicht in wässeriger Lösung aber vergehen durchschnittlich nicht weniger als 460 Tage, bis sich eben dieser Vorgang einmal abgespielt hat.

Die Umlagerung der desmotropen Formen besteht in einer Wanderung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Sauerstoff und wieder zurück, gleichzeitig verknüpft mit einer Verschiebung der Doppelbindung, entsprechend dem folgenden Schema:



Es ist also das von Laar stammende „Prinzip der wechselnden Bindungen“ an einem in Lösung befindlichen Körper verwirklicht; Laar betrachtet diese Verschiebungen als ausserordentlich schnelle Oszillationen.

In der vorliegenden Arbeit konnte nun die Geschwindigkeit dieser Oszillationen gemessen werden, dieselbe ist auffallend langsam, nämlich 20 Tage bis 15 Monate für eine einzelne Oszillation. Diese Resultate deutet der Verf. durch folgende Vorstellung: Wie in der kinetischen Gastheorie angenommen wird, dass die Wegelängen, welche die einzelnen Gasmolekeln zurücklegen, untereinander verschieden sind und von der „mittleren Wegelänge“ oftmals erheblich abweichen, so wird man auch dem tautomeren Wasserstoffatom fortgesetzte periodische Bewegungen an dem ihm zugehörigen Kohlenstoff bezw. Sauerstoffatom zuschreiben, wobei die Strecke, um welche es sich von seinem Bindungsorte entfernt, nicht bei allen Molekeln die gleiche ist. Durchschnittlich wird dieselbe erheblich kleiner sein, als die Entfernung des Kohlenstoffatoms vom Sauerstoffatom; zuweilen aber wird die „mittlere Weglänge“ soweit überschritten, dass diese ganze Strecke durchlaufen wird. Dies bedeutet dann jedesmal eine Isomerisation der betreffenden Molekel („Extreme Überschreitung der mittleren Weglänge“).

Für das Problem des Mechanismus der desmotropen Umlagerung haben sich folgende Gesichtspunkte ergeben: zunächst besteht der Vorgang bei der Ketisierung des Enols nicht in einer Anlagerung von Wasser an die Kohlenstoffdoppelbindung, welcher in zweiter Phase Wasserabspaltung in anderer Richtung folgen könnte. Nach einer anderen Hypothese soll die elektrolytische Dissoziation bei der desmotropen Umlagerung in der Weise mitwirken, dass in den dissoziierten Molekeln der Bindungswechsel vor sich geht: das Wasserstoffion soll dabei an die freie, sich in der Molekel verschiebenden Valenz wieder angelagert werden. Aus den Beobachtungen des Verfs. hat sich nun ergeben, dass in dem vorliegenden Falle gerade das Gegenteil zutrifft; der Geschwindigkeitskoeffizient wurde nämlich kleiner mit zunehmender Verdünnung und grösser auf Zusatz von Natriumsalz des Enolesters. Es wurde mit genügender Annäherung Proportionalität zwischen Umlagerungsgeschwindigkeit und dem undissoziierten Anteil des Enolesters gefunden. Also ist es der elektrisch-neutrale Teil des Enolesters, welcher die Isomerisation erleidet, und die Loslösung des Wasserstoffatoms

vom Sauerstoff sowie die Wiederanlagerung an den Kohlenstoff hat mit der elektrolytischen Dissoziation nichts zu tun.*) Dafür spricht auch der Umstand, dass in wässeriger Lösung, in welcher das Enol zu einem grossen Bruchteil ionisiert ist, die Umlagerungsgeschwindigkeit am kleinsten ist, und dass sie um so grösser wird, je weniger das Lösungsmittel die elektrolytische Dissoziation begünstigt. Der in diesem Fall aufgeklärte Reaktionsmechanismus darf nicht verallgemeinert werden, da andere Enole sich bei der Ketisierung abweichend verhalten.

Die Beziehungen zwischen Umlagerungsgeschwindigkeit und Dissoziationsgrad sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

V	α	$1-\alpha$	k	$\frac{k}{1-\alpha}$
80	0,644	0,356	0,00126	0,00354
300	0,825	0,175	0,000663	0,00379
612	0,887	0.113	0,000292	0,00258

α ist der Dissoziationsgrad des Enols, $1-\alpha$ ist der Bruchteil des undissoziierten Enols, k sind die Geschwindigkeitskonstanten der Ketisierung bei den Verdünnungen V. Es ist ersichtlich, dass die Konstanten in demselben Verhältnis abnehmen, wie der undissoziierte Anteil $1-\alpha$ mit der Verdünnung sinkt.

Wie sich die Verhältnisse auf Zusatz von steigenden Mengen Enolnatrium gestalten, ist aus folgender Tabelle zu ersehen.

Zusatz von Enolnatrium	α	$1-\alpha$	k	$\frac{k}{1-\alpha}$
0 Mol.	0,644	0,356	0,00126	0,00354
1 „	0,419	0,581	0,00195	0,00336
2 „	0,313	0,687	0,00225	0,00327
4 „	0,209	0,791	0,00267	0,00338
8 „	0,176	0.824	0,00306	0,00371

Die Dissoziation wird bei einer so starken Säure, wie der Enolester es ist, auch nicht annähernd so weit zurückgedrängt, als etwa bei der Essigsäure. Der Bruchteil des undissoziierten Enols steigt bei Zusatz von 8 Mol. Natriumsalz nur auf den 2,3fachen Betrag des Wertes in der reinen Enollösung.

Gleichzeitig erhöht sich die Umlagerungsgeschwindigkeit k auf das 2,4fache. Die Konstanz des Ausdruckes $\frac{k}{1-\alpha}$ ist befriedigend.

Tübingen, Chem. Univ.-Lab. Wedekind.

234. McKenzie, A. — „*The Esterification of r-Mandelic Acid by Menthol and Borneol.*“ Trans. Chem. Soc., 85, p. 378—386, 1904.

*) Vergl. demgegenüber die Einwände von H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie XI, p. 5. 1905.

The author gives the following summary of the points of the paper:

1. When r-mandelic acid was heated with l-borneol, the unesterified acid was laevorotatory. The mixture of esters yielded a laevorotatory acid.
2. When l-bornyl dl-mandelate was submitted to fractional hydrolysis, a laevorotatory acid was obtained from the initial hydrolysis, and an inactive acid from the final hydrolysis.
3. d-Mandelic acid was isolated from the dextrorotatory acid obtained from the initial hydrolysis of l-menthyl dl-mandelate.
4. l-Menthyl dl-mandelate yields either a dextrorotatory or a laevorotatory acid from the initial fractional hydrolysis, according to the amount of alkali used.
5. l-Menthyl dl-mandelate is a partially racemic compound, which is not resolved into l-menthyl d-mandelate and l-menthyl l-mandelate when repeatedly crystallised from light petroleum at the temperature of the laboratory.
6. Potassium l-mandelate undergoes complete racemisation when heated with a large excess of potassium hydroxide in aqueous or in alcoholic solution. E. W. Lewis.

235. McKenzie, A. — *„Studies in Asymmetric Synthesis. I. Reduction of menthyl benzoylformate. II. Action of magnesium alkyl haloids on menthyl benzoylformate."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1249—1262, 1904.

Previous work bearing on the subject is summarised and discussed, and evidence is submitted to indicate the accomplishment of a successful asymmetric synthesis on the lines laid down by E. Fischer (cf. Ber., 27, p. 3231, 1894).

Following on the results described in a previous paper (cf. foregoing abstract) an attempt was made to effect the asymmetric synthesis of mandelic acid, by reducing menthyl benzoylformate $Ph \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ to menthyl mandelate $Ph \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ and hydrolysing the latter. The product was inactive. A comparison of the melting-point and rotation of the product obtained by reducing methyl benzoylformate, with those of synthetically prepared l-menthyl-d-mandelate, l-menthyl l-mandelate and l-menthyl dl-mandelate, indicated that a slight excess of l-menthyl l-mandelate was present.

Menthyl benzoylformate was submitted to the Grignard reaction (using magnesium methyl iodide), and the resulting compound hydrolysed. No racemising effects were observed, an optically active salt remaining in solution after complete removal of the l-menthol, and this salt yielded an optically active phenylmethylglycollic acid $\overset{*}{C}MePh(OH) \cdot CO_2H$ Magnesium ethyl bromide behaved similarly.

When however magnesium phenyl bromide was used an inactive salt and corresponding benzilic acid, $CPh_2(OH) \cdot CO_2H$, were produced, showing that the activity of the methyl and ethyl compounds was really due to asymmetric synthesis. E. W. Lewis.

236. Herzog, R. O. — *„Über die Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen. II."* ZS. f. physiol. Chem., XLIII, p. 222—227, 1904.

Verf. verteidigt gegen Henris Einwände (Soc. Biol., 57, p. 173) seine Ansicht, die Annahme eines heterogenen kapillaren Systems gestatte die

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration (bei enzymatischen Vorgängen) auf innere Reibung zurückzuführen, und versucht auch experimentell den Nachweis zu erbringen, dass in äquiviskosen Lösungen auch bei verschiedener Substratkonzentration (Rohrzucker) die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd gleich ist. H. Aron.

Elektrochemie.

237. Nernst, W. und **Sand,** I. — *„Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure. I. Elektromotorisches Verhalten."* ZS. f. phys. Chem., p. 601 bis 609, 1904.

Aus dem Jakowkinschen Gleichgewicht zwischen Chlor und Wasser lässt sich das Potential beliebiger Lösungen in absolutem Masse berechnen, die unterchlorige Säure oder ihre Salze enthalten. Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch zeigen jedoch nur Lösungen, die nicht zu wenig freie unterchlorige Säure enthalten; ist diese Bedingung erfüllt, so ergeben sich genau die theoretischen Werte. Dies Verhalten wurde darauf zurückgeführt, dass die Platinelektroden lediglich durch primären Zerfall der $HClO$-Moleküle mit Sauerstoff beladen und so polarisiert werden; allgemein wird man bei Bestimmung chemischer Potentiale aus elektromotorischen Kräften darauf achten müssen, ob die primär polarisierende Molekülgattung in hinreichender Konzentration vorhanden ist. Analoge Verhältnisse scheinen z. B. bei der Polarisierung von Platin durch Ozon- und Salpetersäurelösungen vorzuliegen.

(Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.) F. Warschauer.

238. Hechler, W. — *„Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässeriger Salzlösungen unter 0°."* Ann. d. Phys., Bd. 15, p. 157 bis 173, 1904.

Siehe Referat No. 486 (Bd. I, p. 237). Rudolphi.

239. Perkin, F. M. and **Law,** H. D. — *„Electrolytic Oxidation of Hydrocarbons of the Benzene Series. Part I. Hydrocarbons containing the Methyl Group."* Trans. Faraday Soc., I, p. 31—42, Jan., 1905.

Owing to the more or less fragmentary style and the incompleteness of the literature dealing with the electrolytic oxidation of organic substances, the authors have commenced a detailed study of the electrolytic oxidation of hydrocarbons of the aromatic series.

They find that when an emulsion of toluene and dilute sulphuric acid or caustic alkali is electrolysed the whole of the toluene is burnt up, but that when a mixture of acetone and toluene is electrolysed in the anode compartment of a cell, benzaldehyde is produced. Unless however a large excess of acetone is present the yield of benzaldehyde is very small — even under the best conditions they were unable to obtain more than about 8 per cent of benzaldehyde. The conditions employed were 550 to 600 cc acetone, 50 grms toluene and 250 cc of dilute sulphuric acid. Beside benzaldehyde a small quantity of another product was produced which may be benzylalcohol or a condensation product of two molecules of the toluene. They further oxidised ortho, meta and para xylene and mentylene and pseudocumene under similar conditions. In each case the corresponding mono-aldehyde was produced, with, on occasion, small quantities of the dialdehyde. Small quantites of a neutral product were also obtained, which are under examination. In no case was the corre-

sponding acid produced. In the case of ortho and para xylene the yield of aldehyde was from 25—35 per cent. With the meta xylene the yield was not above 10 per cent. Contrary to experience in ordinary chemical oxidations, the meta xylene seems to show a greater tendency to be burnt up than the ortho and para xylenes.

With mesitylene and pseudocumene the mono-aldehydes were also produced. With the latter substance, apparently a mixture of the three possible isomers. Further experiments are in progress and the authors are also investigating hydrocarbons of the benzene series containing other groups than the methyl group and hydrocarbons containing mixed groups.

Authors.

240. Brochet, André et **Petit,** Joseph. — *„Influence de la nature de l'anode sur l'oxydation électrolytique du ferrocyanure de potassium.“* C. R., t. 139, p. 855—857, 1904.

L'action est très variable suivant la nature et l'état physique de la substance employée. Les essais ont été faits dans des conditions identiques avec 5 Ampères par décimètre carré.

Les résultats obtenus sont les suivants:

	Durée	Rendements %
Platine poli	30 minutes	74,9
Platine poli	60 „	63,7
Platine platiné	60 „	45,4
Graphite Acheson . . .	60 „	33,2
Charbon électrographitique Société „Le Carbone“	60 „	27,5
Electrode charbon ordinaire	60 „	6,9
Fer	60 „	50,0
Cobalt	60 „	41,3
Nickel	60 „	37,3
Plomb + PbO_2	60 „	39,5
Plomb	60 „	6,2
Plomb antimoine . . .	60 „	—
Etain	60 „	8,8
Cuivre	30 „	75,2
Cuivre amalgamé . . .	30 „	—
Zinc	30 „	27,2
Zinc amalgamé	30 „	—
Cadmium	le courant ne passe pas	
Mercure	do.	
Magnesium	dissolution	
Aluminium	do.	
Argent	do.	

Analyse de l'auteur.

241. Brönsted, J. N. — *„Über die Reduktion des Quecksilberchlorürs durch Silber.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 481—486, 1904.

Aus den Untersuchungen Oggs (ZS. f. physik. Chem., 27, 285, 1898), durch welche festgestellt worden ist, dass in einer Silber-Quecksilberkette

Ag	Ag-Salz x-norm.	Hg-Salz x-norm.	Hg

die E. K. vom Silber zum Quecksilber (im Element) mit abnehmender Kon-

zentration der Salzlösungen zunehmen und bei einer zwischen $^1/_5$ und $^1/_{10}$ liegenden Konzentration den Nullwert annimmt, kann man schliessen, dass das System Hg + AgX beständiger als das reziproke System Ag + HgX sein muss, wenn AgX und HgX schwerlösliche Salze sind. Es müssen mit anderen Worten die schwerlöslichen Quecksilbersalze durch das Silber reduziert werden, — das Silber erscheint hier „unedler“ als Quecksilber.

Berücksichtigt man die thermochemischen Daten, so findet man nun, dass die Reduktion endotherm verlaufen muss. Um dieses in theoretischer Hinsicht wichtige Ergebnis experimentel zu prüfen, wurden Elemente des Typus

$$\text{Ag} \left| \begin{array}{cc} \text{AgCl-fest} & \text{HgCl-fest} \\ \multicolumn{2}{c}{\text{KCl-gel.}} \end{array} \right| \text{Hg}$$

bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Der elektromotorische Vorgang in diesem Element ist

$$\text{Ag} + \text{HgCl} \rightarrow \text{Hg} + \text{AgCl},$$

und die Wärmeabsorption beträgt nach den thermochemischen Messungen 1920 kal. In der beistehenden Tabelle werden die unabhängig von der Konzentration der KCl-lösung gefundenen elektromotorischen Kräfte, ihre Temperaturkoeffizienten und die daraus mit der Helmholtzschen Formel berechneten Werten der Wärmeentwickelung angeführt:

t	π	$\frac{d\pi}{dt}$	U
15,0°	0,0439		
		0,000347	— 1294 kal.
31,0	0,0498		
		0,000350	— 1317 „
44,0	0,0540		
		0,000386	— 1581 „
58,5	0,0596		
		0,000381	— 1541 „
73,3	0,0652		
		0,000381	— 1550 „
88,0	0,0708		

Die berechneten Werte der Wärmeentwickelung U stimmen mit der kalorimetrisch gefundenen — 1920 kal. genügend überein. Ebenso ist das Zeichen und die Grössenordnung der Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur mit den aus der Differenz der Wärmekapazitäten der beiden Systeme berechneten übereinstimmend.

Kopenhagen. (Eing. 10. Januar 1905.) Autoreferat.

242 Förster, F. und **Coffetti**, G. — „*Zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen.*“ ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 736—741, 1904.

Arbeitet man mit einer Platinkathode und Kupfersulfatlösung und lässt man das Kathodenpotential noch etwa 0,1 Volt unterhalb des Eigenpotentials des Kupfers gegenüber der Lösung, so findet doch Stromdurchgang durch die Lösung statt und der entsprechende Vorgang ist eine Reduktion von zweiwertigem zu einwertigem Kupfer. Die Verf. zeigen und bestätigen ihre Ableitungen auch durch Versuche, wie die gesamten elektrochemischen Erscheinungen an Anode und Kathode bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen sich beherrschen lassen, wenn man sich durch die Forderungen des Gleichgewichtes $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ leiten lässt.

G. Just.

243. **Danneel**, H. — *„Eine einfache Normalelektrode.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 685—686, 1904.

Es wird die Anordnung einer Normalelektrode beschrieben, bei der ein Hineindiffundieren von Verunreinigungen und fremden Salzen vermieden wird. Der Zweck ist dadurch erreicht, dass das Verbindungsstück, welches die Normalelektrode mit den zu messenden Elektroden verbindet, unter dem hydrostotischen Druck einer Chlorkaliumlösung steht. G. Just.

Photochemie einschl. Photographie.

244. **Lockyer**, Sir J. Norman and **Baxandall**, F. E. – *„Enhanced Lines of Titanium, Iron, and Chromium in the Fraunhoferic Spectrum.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 255—267, 1904.

With the object of tracing some of the unorigined solar lines in their source, a comparison has been made between the enhanced lines shown in the photographic spark spectra of the above metals (which furnish the greater number of enhanced lines in the spectrum of α cygni) and the solar lines. The photographs were taken with a Rowland grating. The enhanced lines with the corresponding solar lines are shown side by side in the tables.

The authors draw the following general conclusions:

1. The enhanced lines of titanium and iron are practically all represented in the Fraunhoferic spectrum, but in some cases the solar lines are compound and only partly due to one or other of those metals.
2. The corresponding solar lines are usually comparatively week.
3. The majority of the chromium enhanced lines occur in the solar spectrum, although some are missing.
4. Some of the solar lines correspond to metallic lines special to the spark spectrum, and lacking in the arc. That is probably why they were left unorigined by Rowland. F. S. Spiers.

245. **Waetzmann**, E. — *„Über die Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen.“* Ann. d. Phys., Bd. 14, p. 772—790, 1904.

Ein Auszug aus der Inaug.-Diss. des Verf. Siehe Ref. No. 780.

Rudolphi.

246. **Schulze**, E. und **Winterstein**, E. — *„Über das Verhalten des Cholesterins gegen das Licht.“* ZS. f. physiol. Chem., XLIII, p. 316 bis 320.

Reines Cholesterin (Schmelzpunkt 146,5 °) wird bei dauernder starker Belichtung gelb gefärbt, sein Schmelzpunkt dabei erniedrigt (115—135 °). Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, mit Vanillin und Salzsäure gibt das belichtete Cholesterin andere Farbenreaktionen als das unbelichtete; beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol gehen die durch das Licht entstandenen Umwandlungsprodukte in die Mutterlauge über. In einer CO_2-Atmosphäre finden durch das Licht derartige Veränderungen nicht statt.

H. Aron.

247. **Seddig**, M. — *„Über Leuchterscheinungen und spontanes Scintillieren der Sidotblende.“* ZS. f. wissensch. Photogr., II, p. 292—294, 1904.

Temperaturerhöhung und -erniedrigung bewirken ein gleichmässiges Aufleuchten des Sidotblendenschirmes, welches beim Abkühlen mit festem Kohlendioxyd besonders glänzend wird.

Das bisher als Kriterium für die Anwesenheit von Ionen angesehene Scintillieren tritt auch bei ganz frischer Sidotblende und in ionenfreien Räumen auf. K. Schaum.

248. **Hallwachs,** W. — *„Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie."* Physik. ZS. 5, p. 489—499, 1904.

Die Ermüdung von Metallplatten, d. h. ihre mit der Zeit mehr oder weniger rasch abnehmende Empfindlichkeit bei der lichtelektrischen Entladung ist schon sehr lange bekannt, und doch ist es bislang nicht gelungen, eine einwandsfreie Erklärung hierfür zu geben. Der Verf., der sich das Studium dieses Gegenstandes zur Aufgabe gemacht hat, weist nun in der vorliegenden Arbeit nach, dass die beobachtete Ermüdungserscheinung auf die Gegenwart von Ozon zurückzuführen ist. Zur Führung dieses Nachweises war es zunächst Bedürfnis, eine Quelle ultravioletten Lichtes zu besitzen, die ihre lichtelektrisch wirksame Strahlungsintensität für grosse Zeitdistanzen immer mit derselben Konstanz zu reproduzieren ermöglicht, und der Einfluss der bei kurzen Beobachtungsintervallen verbleibenden kleinen Intensitätsschwankungen musste elliminiert werden durch Anwendung einer gleichzeitig mit den zu untersuchenden Metallen zu bestrahlenden Vergleichsplatte, deren Empfindlichkeit sich mit der Zeit nur sehr langsam verändert. Das erstere gelang dem Verf. mit einer gut regulierbaren Bogenlampe, für die er bei gemessener Stromstärke und Spannung zwischen den Kohlenenden auch in grossen Zeitintervallen immer nahezu dieselbe Strahlungsintensität erhielt. Als gut konstante Vergleichsplatte eignete sich eine CuO-Platte als elektrischer Empfänger, für die schon früher nachgewiesen war, dass ihre Empfindlichkeit, wenn sie in einer Glasflasche aufbewahrt wurde, erst in etwa 330 Tagen auf die Hälfte herabging.

Mit diesen Versuchsmitteln fand sich nun folgendes: Es wurden gutpolierte Platten aus Cu, Cu_2O und CuO miteinander verglichen, dann im Zimmer aufbewahrt und von Zeit zu Zeit wieder untersucht. Dann ergab sich, dass die Empfindlichkeit des Cu_2O, die anfänglich $^5/_4$ von derjenigen des Cu betrug, nach 60 Stunden auf $^1/_5$ des Anfangswerts, diejenige des Kupfers in derselben Zeit auf $^1/_6$ zurückging, während die Empfindlichkeit von CuO, die anfänglich nur $^2/_3$ von derjenigen des blanken Cu betrug, nach 60 Stunden noch nahe dieselbe geblieben war. Aus diesem Verhalten folgt, dass die Ermüdung nicht dadurch zu erklären ist, dass Cu durch Oxydation in ein lichtelektrisch unempfindlicheres Oxyd überginge. Werden die besprochenen Platten in ein Glasgefäss eingeschlossen, so ermüden sie bedeutend langsamer, das Cu aber wieder viel schneller als das CuO. Wurden in die Flasche verschiedene spurenweise Bestandteile der Atmosphäre eingeführt, so musste der wirksame daran zu erkennen sein, dass durch seine Einführung die Ermüdungserscheinungen nun dieselben würden wie im Freien. Dies ist in der Tat bei Ozon der Fall.

Da der Verf. im weiteren zeigt, dass weder elektrische Einflüsse noch solche des Lichts oder anderer Strahlungen bestehen, so bleibt die Behauptung bestehen, dass die lichtelektrische Ermüdung wenigstens ihrem Hauptbetrag nach durch Ozon hervorgebracht wird, Geringfügige sekundäre Einflüsse können dabei ausserdem bestehen. Wie das Ozon wirkt, jedenfalls nicht durch einfache Oxydation, vielleicht teilweise durch Absorption des ultravioletten Lichts oder kontaktelektrisch, lässt sich noch nicht entscheiden. A. Becker.

Chemie.

249. Gossner, B. — *„$SO_4KH—SO_4(NH_4)H$, ein isotrimorphes Salzpaar.“* ZS. f. Kristallogr., Bd. 39, p. 381—385. 1904.

Bei den K- und NH_4-Salzen ist Isomorphie bei den K_2SO_4 — $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ — $K_3H(SO_4)_2$ beobachtet worden, Polymorphie (Isodimorphie) bei den resp. Chromaten und Trichromaten.

Der Verf. hat das Salzpaar $KHSO_4$ und $(NH_4)HSO_4$ auf Polymorphie untersucht, und dabei folgendes Resultat erzielt.

$KHSO_4$ kristallisiert in rhombischen Tafeln spez. Gew. 2,322, $(NH_4)HSO_4$ in pseudohexagonalen rhombischen Prismen oder Tafeln spez. Gew. 1,815.

Aus Lösungen, die beide Salze enthalten, kristallisieren folgende Mischkristalle: zuerst vom Typus des $KHSO_4$ mit den spez. Gew. 2,300 bis 2,278, dann monokline Tafeln mit den spez. Gew. 2,224—2,120, zum Schluss Kristalle vom $(NH_4)HSO_4$-Typus mit den spez. Gew. 1,851—1,815.

Also während von den reinen Salzen keine zweite Modifikation bekannt ist, so treten sie in Mischungen in drei Formen auf.

Von der neuen monoklinen Modifikation gibt der Verf. eine genaue kristallographische Beschreibung.

Der sog. zweiten Modifikation des $KHSO_4$ schreibt der Verf. die Formel von Stortenbeker

$$K_2SO_4 \cdot 6KHSO_4$$

zu. d'Ans.

250. Hinrichsen, F. W. — *„Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. Zweite Mitteilung.“* Lieb. Ann., 336, p. 323—344, 1904.

Die Abhängigkeit des Eintrittes neuer Atome und Radikale in das Molekül einer addierenden Verbindung von dem elektrochemischen Charakter der Addenden wird in der vorliegenden zweiten Mitteilung weiter untersucht. In Gemeinschaft mit O. Lohse weist Verf. nach, dass in allen studierten Fällen die Addition von Brom an ein System konjugierter Doppelbindungen mit zwei endständigen negativen Gruppen entgegen der Thieleschen Hypothese der Partialvalenzen in 3,4-Stellung erfolgt. Die Konstitution der entstehenden Dibromide der Cinnamenylcyanakrylsäure, ihres Esters und Nitriles wird wieder durch Oxydation der Substanzen zu Zimtsäuredibromid festgestellt, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN)COOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH \cdot \underset{Br}{CH} \cdot \underset{Br}{CH} : C(CN)COOH \longrightarrow$$

$$C_6H_5 \cdot \underset{Br}{CH} \cdot \underset{Br}{CH} \cdot COOH$$

Das gleiche Verhalten zeigt, wie Frl. M. Reimer in Fortsetzung früherer gemeinschaftlich mit dem Verf. ausgeführter Versuche berichtet, auch das Dibromid des p-Nitrophenylcinnamenylakrylsäureesters.

In Verbindung mit der ersten Mitteilung über den gleichen Gegenstand (Lieb. Ann., 336, 168—227, 1904) sind die angegebenen Versuche geeignet, die Unzulänglichkeit der Thieleschen Vorstellung der Partialvalenzen zu erweisen. Autoreferat.

251. Stibing, L. — *„Kristallform von Cer- und Lanthan-Aluminium.“* ZS. f. Kristallogr., Bd. 39, p. 385, 1904.

$CeAl_4$ und $LaAl_4$ sollen nach den Untersuchungen des Verf. rhombisch kristallisieren und isomorph sein. d'Ans.

252. Schüller, A. — *„Zur Kenntnis der Natriumamalgame."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40. p. 385—399, 1904.

Um die Zusammensetzung der existierenden Natriumamalgame zu bestimmen, hat der Vf. das Schmelzpunktsdiagramm des Systems Hg-Na aufgenommen. Der Schmelzpunkt des Quecksilbers (— 38,6°) wird durch Natriumzusatz erniedrigt bis zu einem kryohydratischen Punkte bei — 48,2° und 97,2 Atomproz. Hg. Bei weiterem Natriumzusatz steigt der Schmelzpunkt wieder, als Bodenkörper tritt bis zu 159° $NaHg_4$ auf; in der flüssigen Phase sind hier 81,9 % Hg. Sodann wird $NaHg_2$ Bodenkörper, dessen Schmelzpunkt bei 360° liegt. Dies ist das einzige Amalgam, das ohne Zersetzung schmelzbar ist. Es bleibt Bodenkörper, bis bei 51,9 Atomproz. Hg in der Schmelze und 227° $Na_{12}Hg_{13}$ auftritt. Dies Amalgam zeigt bei 180° eine polymorphe Umwandlung. Es wird bei 49,1 Atomproz. Hg und 219° abgelöst durch NaHg, das starke Unterkühlung erleidet. Dies bleibt Bodenkörper, bis die Konzentration der Schmelze auf 38,1 Atomproz. Hg, die Temperatur auf 123° gesunken sind: sodann tritt Na_3Hg_2 auf bis 28,2 Atomproz. Hg und 66,2°. Weiterhin bildet sich Na_5Hg_2, das bei 60° und 49° zwei polymorphe Umwandlungen erfährt und zur Bildung natriumreicherer Mischkrystalle befähigt ist. Schliesslich tritt noch das Amalgam Na_3Hg auf bis zu einem kryohydratischen Punkt bei 14,8 Atomproz. Hg und 21,4°. Aus noch matriumreicheren Schmelzen scheiden sich — bei steigendem Schmelzpunkt — reine Natriumkrystalle aus, bis bei 0 Atomproz. Hg der Schmelzpunkt des Natriums, 97,5°, erreicht wird. Die Gründe, die für die Annahme der angegebenen Amalgame sprechen, sowie die Umwandlungen, die sie nach dem Ausscheiden aus der Schmelze durch Reaktion mit dieser beim Abkühlen erleiden, müssen im Original nachgesehen werden, da sie nur an Hand der beigegebenen Zeichnung verständlich sind. Koppel.

253. Boudouard, O. — *„Les alliages de Zinc et de Magnesium."* Bull. Soc. Chim. (3), t. 31, p. 1201—1202, 1904.

La courbe de fusibilité comporte les points suivants:

Mg % en poids	Zn % en poids	température	Mg % en poids	Zn % en poids	température
0	100	420	40	60	346
5	95	355	50	50	366
10	90	545	60	40	430
15	85	570	70	30	495
20	80	570	80	20	558
25	75	517	90	10	600
30	70	495	100	0	635

La courbe comporte un maximum $t > 570$ correspondant à Zn_2Mg et deux minimas 355° et 332°. L'examen microscopique montre l'existence de $ZnMg_4$. Ces deux combinaisons définies ont d'ailleurs pu être isolées. C. Marie.

254. Rose, T. Kirke. — *„On certain properties of the Alloys of Silver and Cadmium.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 218—230, 1904.

The difficulties attending the preparation of homogeneous standard silver trial-plates which are used in testing the fineness of silver coins and wares, were what gave rise to the investigations described in this Paper. Alloys of silver and copper are unsatisfactory because they segregate on cooling in passing through the pasty stage, and thus the distribution of silver is not uniform. Silver-cadmium alloys were tried because the cooling curve of the standard 92,5 per cent alloy showed a close resemblance to that of pure silver. The alloy was found to be of uniform composition. Incidentally the author repeated and extended Gautier's studies on the silver-cadmium series.

The following summarises the results of his investigations:

1. Evidence is afforded of the existence of the compounds $AgCd_3$, Ag_2Cd_3, $AgCd$, Ag_3Cd_2, Ag_2Cd and Ag_4Cd.
2. The alloys containing from 0—25 per cent. silver consist of crystals of $AgCd_3$ set in a matrix of cadmium. Those containing from 25—40 per cent. consist of Ag_2Cd_3 embedded in $AgCd_3$, principally. The 50 per cent. alloy consists of crystals of a silver-rich body set in $AgCd_3$; the eutectic solidifies at 420 °, nearly 300 ° below the freezing-point of the crystals. The alloys containing 50—60 per cent. silver are, above 420 °, mixtures of two solid solutions, one composed chiefly of $AgCd$, and the other of Ag_3Cd_2. Traces of the 420 ° eutectic are still visible. When more than 80 per cent. silver is present, the alloys consist of a mixture of two bodies at temperatures between the liquidus and solidus curves, but these unite to form a single solid solution at points on the solidus curve.
3. The alloys containing over 80 per cent of silver do not segregate under ordinary conditions, and being uniform in composition are admirably suited for the manufacture of trial-plates.

F. S. Spiers.

Bücherbesprechungen.

255. Balfour, A. — *„Unsere heutige Weltanschauung. Einige Bemerkungen zur modernen Theorie der Materie.“* Übersetzt von **M. Ernst.** Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 36 S., 1904. Preis 1 Mk.

In dieser im einzelnen öfters anfechtbaren, im ganzen aber recht lesenswerten Rede des englischen Ministerpräsidenten vor der British Association in Cambridge wird die moderne Weltanschauung, wie sie sich auf der neueren Auffassung der Elektrizität und des Äthers aufbaut, mit der früheren Annahme von Fernkräften verglichen, und ihre Bedeutung vornehmlich für das Problem der „Masse“ diskutiert. Das Endziel aller naturwissenschaftlichen Forschung ist die Erkennung des wahren Wesens alles Seins. Diesem Ziele sei man jetzt erst näher gerückt, denn „bis vor etwa 5 Jahren lebte und starb unsere Art ausnahmslos in einer Welt des Scheines“. Wenn man auch heute schon weiter vorgedrungen sei als je, ein Problem bleibe nach wie vor ungelöst: die Frage nach der Natur und dem Ursprung des Erkenntnisvermögens. Hier sei die Grenze der Naturwissenschaft, die Beschäftigung mit diesem Problem sei bereits Aufgabe der Philosophie.

Hinrichsen.

256. Voigt, W. — *„Thermodynamik."* Band II. Sammlung Schubert. XLVIII, XI u. 370 pp. Leipzig, G. J. Göschen, 1904. M. 10.—.

Der zweite Band zerfällt in zwei Hauptabschnitte: thermisch-chemische Umsetzungen und thermisch-elektrische Umsetzungen, von denen der erste sich wieder in zwei Kapitel gliedert, nämlich: Eine Komponente in mehreren Phasen und mehrere Komponenten. Die folgende Inhaltsübersicht gibt einen ungefähren Überblick über den reichen Inhalt des Buches, dessen Kapitel I in folgende Abschnitte zerfällt: Allgemeine Gesetzmässigkeiten, spezielle Untersuchung einzelner Übergangsgebiete, insbesondere derjenigen der Verdampfung und Sublimation, zwei benachbarte Übergangsgebiete, insbesondere die der Verdampfung und der Sublimation, ein Gemisch aus einem idealen Gas und einem verdampfenden Körper, Dampfarbeits- und Dampfkältemaschinen, Einwirkung von kapillaren und elektrischen Kräften auf das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit, die Kontinuität des dampfförmigen und des flüssigen Zustands, feste und flüssige Phasen. Kapitel II besteht aus folgenden Abschnitten: Die allgemeine Theorie für zwei Komponenten, Einführung spezieller Ansätze in die Theorie binärer Gemische, ein System von beliebig vielen Komponenten und Phasen, Berücksichtigung verschiedener Molekülarten. Der dritte Teil, die thermisch-elektrischen Umsetzungen, enthält die Kapitel: Elektrostatik, Galvanismus und Thermodynamik der Wärmestrahlung.

Das Buch ist nicht für Anfänger geschrieben, der Fortgeschrittene wird dagegen aus demselben eine Fülle von neuen Gedanken und Anregung schöpfen. Dass die Darstellung klar, die mathematischen Sätze knapp, aber trotzdem durchsichtig gehalten sind, versteht sich bei dem Namen des Verf. als theoretischen Physikers von selbst. Das Buch bildet eine wertvolle Bereicherung der deutschen Bücher über mathematische Physik.

G. C. Schmidt.

257. Ostwald, W. — *„Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie."* Vierte verbesserte Aufl., Leipzig, W. Engelmann, 1904, XII u. 223 S., geb. in Leinw. 7,— Mk.

Dies Buch, das jetzt in vierter Auflage vorliegt und dessen erste Auflage im Jahre 1894 erschien, zerfällt in zwei Teile: Theorie und Anwendungen und umfasst folgende 13 Kapitel:

I. Teil. Die Erkennung der Stoffe. — Die Trennung der Stoffe. — Physikalische Scheidungsmethoden. — Die chemische Scheidung. — Die Messung der Stoffe.

II. Teil. Wasserstoff und Hydroxylion. — Die Gruppe der Alkalimetalle. — Die Erdalkalimetalle. — Die Metalle der Eisengruppe. — Die Metalle der Kupfergruppe. — Die Metalle der Zinngruppe. — Die Nichtmetalle. — Die Berechnung der Analysen — nebst einem Anhang: Vorlesungsversuche.

Der wesentliche Zweck des Buches ist der, eine allgemeine Übersicht über die analytische Chemie zu geben. Es soll vor allem die Verwertung der vielen und grossen Fortschritte der allgemeinen und physikalischen Chemie für den analytischen Unterricht und dessen entsprechende Umgestaltung vermitteln. Um dem nicht zu schaden, hat der Verfasser der Neigung, den zweiten Teil mehr in Einzelheiten auszuarbeiten, widerstehen zu sollen geglaubt. Auch verlangen ja viele der heute gebräuchlichen analytischen Methoden zu ihrer vollen Aufklärung noch eingehendere experimentelle Studien von den neueren Gesichtspunkten aus.

Dieser neuen Auflage wird ebenso wie den früheren die weiteste Verbreitung sicher sein. Rudolphi.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 1. März 1905. No. 5.

Physik.

258. **Giesel**, F. — *„Über Emanium.“* Chem. Ber., 37, p. 3963—3966, 1904.

Mit Hilfe eines Sidotblendenschirmes, der sich vornehmlich zum Nachweis von α-Strahlen eignet, konnte Debierne zeigen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach sein Aktinium und das vom Verf. aufgefundene Emanium identisch sind.

Zwei Tatsachen sprechen aber gegen diese Identität. Erstens erfolgt das Abklingen der Aktivität der Emaniuminduktion etwa um 15% langsamer als dies bei der Aktiniuminduktion der Fall ist. Zweitens haben sich die drei Linien, die das Phosphoreszenzlicht der Präparate des Verf. im Spektroskop zeigen, bei den Aktiniumpräparaten nicht gefunden.

Ferner berichtet der Verf. über Versuche, die Anreicherung von Emanium betreffend, und macht hierbei die Beobachtung, dass auch eine Lösung (Strontiumchlorid, das Emanation und β-Strahlen aussendet) anhaltend und kräftig β-Strahlen aussendet.

Zum Schluss teilt der Verf. seine Beobachtung mit, dass Radiumemanation anscheinend Wasser zersetzt. R. Kremann.

259. **Rutherford**, E. — *„Slow Transformation Products of Radium.“* Phil. Mag. (6), 8, p. 636—650, 1904.

Radium has been shown to undergo disintegration through a series of well-marked stages. It first produces the emanation which is transformed into an active deposit, and the author has recently shown that this active deposit undergoes three rapid transformations. Evidence is now adduced to show that there are at least two more slow transformations.

Equal areas of the metals aluminium, iron, copper, silver, lead, platinum, were exposed in a long glass tube to a large amount of radium emanation; after 7 days exposure they were removed, and the residual activity tested after two days. The metals showed unequal activity, it was greatest for copper and silver, least for aluminium. After a week their activity had diminished, but the initial differences had largely disappeared. They reached a minimum value and then increased slowly and steadily at the same rate. After a month the activity was the same in all the plates, and was over three times the minimum value. Experiments indicate that the steady increase continues for nine months.

Radiations from the Active matter. The residual activity consists of α and β rays, the latter being present in an unusually large proportion. The β ray activity remains constant, the α ray activity increases. The two types must arise from different products. These can be separated by physical and chemical means. The part which emits β rays is non-volatile at 1000° C., but the other part, which emits α rays, is almost completely volatilized at that temperature.

The active matter of slow decay was obtained in solution by introducing dilute sulphuric acid into a glass tube in which the emanation from 30 mg. radium bromide had been stored for a month. The solution gave out α and β rays, the latter in unusually large proportion. Polished bis-

muth kept in the solution for some hours became strongly active, giving out α rays, but no β rays. In this way the α activity could be almost completely removed, whilst the β activity remained unaltered.

The active matter deposited on the bismuth does not change in activity in 1 month, probably not in 5 months. Thus the α ray activity increases if the β ray product is present, but remains constant in the absence of it; the β ray activity remains constant independently of whether the α product is present or not. This shows that the β ray product is the parent of the α ray product.

The time required for each transition product of radium to be half transformed is as follows.

Transition products of radium	Time to be half transformed	Rays
radium	about 1000 years	α
↓ emanation	4 days	α
↓ radium A	3 minutes	α
↓ radium B	21 minutes	none
↓ radium C	28 minutes	$\alpha\beta\gamma$
↓ radium D	about 40 years	β
↓ radium E	about 1 year	α

No further changes have been so far observed.

Measurements on the amounts of radium D and radium E in an old specimen of radium bromide agree with the deductions made in the calculation of the periods of the changes.

Radium D immediately after separation should emit only β (and probably γ) rays, its activity should decay to half value in 40 years. Owing to its change into E, the α ray activity will increase for a few years, pass through a maximum, then decrease and fall to half value in 40 years.

Radium E should emit only α rays, and its activity should fall to half value in about one years. Its activity measured by the electric method will be about 100 times as great as that of pure radium.

It is possible that radium D is the radioactive constituent in Hoffmann's radio-lead; and in regard to radium E there is little doubt that it in the radioactive constituent in the so-called radio-tellurium of Marckwald.

It is not improbable that radium E and polonium are identical; at any rate, there is evidence that they exhibit similar chemical properties.

W. W. Taylor.

260. Paschen, F. — *„Über eine von den Kathodenstrahlen des Radiums in Metallen erzeugte Sekundärstrahlung."* Physik. ZS., 5. p. 502—504. 1904.

Es werden einige Anordnungen beschrieben, bei denen die Kathodenstrahlen des Radiums entweder zuerst durch dünne Metallblättchen und dann auf eine photographische Platte oder zuerst durch das Glas der Platte und dann durch die Metalle gehen; die so erhaltenen photographischen Bilder sind beeinflusst von direkt die Schicht treffenden, von reflektierten und von sekundär im Metall erzeugten Strahlen, welch letztere der Verf. in allen den Fällen deutlich nachweisen kann, wo der Einfluss der anderen

Strahlensorten entweder sehr klein oder genau bekannt ist. Die beobachteten Sekundärstrahlen werden als der theoretisch geforderte Röntgeneffekt der β- und γ-Strahlen angesehen. Er erweist sich im Versuch in Übereinstimmung mit der Theorie um so kräftiger, je grösser die Geschwindigkeit der Strahlen ist. Die Bemerkung des Verfs. aber, dass der Nachweis der sekundären Strahlung nur gelingt, wenn die Metalle die photographishe Platte berühren oder ihr sehr nahe kommen, scheint dem Ref. darauf hinzudeuten, dass sich unter den Sekundärstrahlen zum Teil wenigstens auch langsame Kathodenstrahlen finden, wie sie zuerst von Lenard nachgewiesen sind. Ähnliche Versuche wie die obigen sind schon vor einiger Zeit von Becquerel angestellt worden. A. Becker.

261. Toepler, M. — *„Objektive Sichtbarmachung von Funkenschallwellen nach der Schlierenmethode mit Hilfe von Gleitfunken."* Ann. d, Phys., 14, p. 838—842, 1904.

Um die Schallwelle eines elektrischen Funkens nach der Schlierenmethode sichtbar zu machen, muss die Welle eine kurzdauernde Beleuchtung erfahren und zwar zu einer Zeit nach ihrer Entstehung, wo sie zwar schon eine merkliche Grösse besitzt, aber doch nicht die Dimension überschreitet, welche für eine übersichtliche Beobachtung mit Hilfe eines kleinen Fernrohrs geboten ist. Zu den bekannten Verfahren, die diesen Zweck erfüllen und die in der Auslösung eines Beleuchtungsfunkens zur gewünschten Zeit nach dem Schallfunken bestehen, fügt der Verf. ein neues hinzu. Parallel zu der Funkenstrecke, deren Schallwellen beobachtet werden sollen, wird eine Glasplatte mit aufgelegten Elektroden geschaltet, auf der sich Gleitfunken ausbilden, sobald in der ersten Funkenstrecke Entladungen erfolgen; aber es wird der leuchtende Gleitfunken immer etwas später erscheinen als der Primärfunke und zwar um so später, je mehr sich der Abstand der Elektroden auf dem Glase der maximalen Gleitfunkenlänge nähert. Die Zeitdifferenz, die dann leicht ein Vielfaches der halben Schwingungsdauer des Systems beträgt, kann durch Einfügen von Kapazität und Selbstinduktion innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Da die Beleuchtung durch den Gleitfunken hinreichend intensiv ist, können die Schallwellen mit Hilfe von Linsen auf einem Schirm objektiv sichtbar gemacht werden. A. Becker.

262. Toepler, M. — *„Zur Kenntnis der negativen Streifenentladung."* Ann. d. Phys., 14, p. 962—972, 1904.

An negativen Flächen, speziell auch an Kugelkathoden findet die Entladung der Elektrizität in Form zahlreicher Lichtfäden statt, die bei grosser Strömungsintensität die Elektrode wie eine Strahlenkrone allseits einhüllen; diese Entladungsform wird negative Streifenentladung genannt. Die vorliegende Arbeit gibt für diese Entladung die Abhängigkeit der Stromstärke von der Elektrodenspannung an Kugelelektroden verschiedener Grösse, die einer plattenförmigen Anode gegenüberstehen. Es findet sich, dass die Stromstärke, welche zwischen Kugel und Platte bei gegebener Potentialdifferenz besteht, abhängig ist vom Durchmesser der Kugel; sie wächst mit wachsender Kugelgrösse, erreicht bei einer bestimmten Kugelgrösse ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Mit zunehmendem Elektrodenabstand nimmt die Stromstärke bei konstanter Spannung ab, und bei konstanter Stromstärke nimmt die Spannung mit dem Elektrodenabstand um so rascher zu, je grösser diese Stromstärke ist. Eine vom Verf. versuchte Erklärung fügt sich gut in die Beobachtungsergebnisse ein. A. Becker.

263. Haselfoot, C. E. and **Kirkby,** P. J. — *„The Electrical Effects produced by the Explosion of Hydrogen and Oxygen.“* Phil. Mag. (6), 8, p. 471—481, 1904.

Preliminary experiments had already shown that electrical effects accompany the explosive combination of hydrogen and oxygen. The method adopted was to produce an explosion of the mixed gases between two cylinders, of which the inner was a thick wire. On establishing a difference of potential between the wire and outer cylinder, a flow of electricity was observed and measured. As the explosions broke down the insulations owing to deposition of water vapour, bottles containing phosphorus pentoxide were introduced to protect the insulators and to absorb the water vapour. Below 80 mm pressure no explosion took place, and above 100 mm the explosions affected the air-tight joints.

Very great differences in the quantity of electricity produced were observed; the presence of moisture appears to impede the formation of ions.

In conclusion, the authors discuss the question whether the production of molecules of water vapour from atoms of hydrogen and oxygen is accompanied by the formation of a comparable number of ions, and they calculate that about 10 million molecules of water are formed for every pair of ions produced, even when 10 per cent of the mixture is air.

The electric effects are not attributed to direct chemical action, but rather to a secondary effect due to the heat set free by the chemical union. Under the conditions of the experiments described, the heat set free is approximately 300 joules, while the energy required for ionization did not exceed 6×10^{-5} joules. W. W. Taylor.

264. Jaquerod, Adrien et **Perrot,** F. Louis. — *„Sur l'emploi de l'hélium comme substance thermométrique et sur sa diffusion à travers la silice.“* C. R., t. 139, p. 789—790, 1904.

L'hélium ne peut être employé comme substance thermométrique, car il diffuse rapidement vers 1100 ° à travers la silice.

La vitesse de diffusion semble proportionnelle à la pression du gaz, très considérable à 1100 °; elle est notable à 510 ° et encore perceptible à 220 °.

Le thermométre à azote reste donc l'instrument le plus parfait pour les mesures absolues aux hautes températures. C. Marie.

Stöchiometrie.

265. Baxter, Gregory P. — *„A Revision of the Atomic Weight of Iodine.“* Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences, 40, p. 419, 1904.

The atomic weight of iodine was determined first by synthesis of silver iodide from a definite amount of silver. Weighed amounts of the purest silver were dissolved in nitric acid and precipitated with a slight excess of purified ammonium iodide. The silver iodide was collected on a Gooch crucible and weighed. Several different samples of iodine, from which the ammonium iodide was made, were purified as follows: Sample I was once distilled from solution in potassium iodide, and was then converted into hydriodic acid by means of hydrogen sulphide. Sulphur was removed by filtration and hydrocyanic acid by long continued boiling. One half the iodine was set free from the hydriodic acid by distillation with potassic permanganate. Next this process was repeated. The final iodine was converted into ammonic iodide by hydrogen sulphide and ammonia. A search for an ele-

ment of the halogen family, but of higher atomic weight than iodine, was conducted by repeating four times with about five hundred grams of iodine the process outlined above of converting the iodine into hydriodic acid with hydrogen sulphide and setting free about one half the iodine with potassic permanganate. In the fourth repetition of the process the remaining fifty grams of iodine were set free in four fractions by introducing the permanganate in portions of two grams each. The first fraction (Sample II, Fraction I) must have contained all of any unknown element of atomic weight higher than that of iodine occurring in the original five hundred grams, if such an element exists.

Table I.
Preliminary Series. Ag : AgI.
Ag = 107,930.

Number of Analysis	Sample of Iodine	Weight of Silver in Vacuum gr	Weight of Silver Iodide Fused, in Vacuum gr	Atomic Weigt of Iodine
1	I	5,23123	11,38531	126,970
2	I	3,57039	7,77033	126,961
3	I	4,60798	10,02804	126,951
4	I	4,52467	9,84822	126,986
5	I	4,66256	10,14591	126,930
	Average			126,960
		Final Series.		
6	I	4,77244	10,38698	126,975
7	I	4,82882	10,50981	126,977
8	II,1	4,04262	8,79755	126,947
9	II,1	1,64711	3,58515	126,994
10	II,2	4,85804	10,57318	126,972
11	II,2	4,83482	10,52241	126,967
12	II,3	4,97120	10,81800	126,940
13	II,3	3,53858	7,70136	126,969
14	II,3	3,89693	8,48187	126,985
15	II,4	5,33031	11,60111	126,973
16	II,4	5,08748	11,07259	126,973
	Average			126,970

Average, rejecting Analysis 12 126,973
Average of analyses with Sample I 126,976
" " " " " II, Fraction 1 126,971
" " " " " " " 2 126,970
" " " " " " " 3 126,977
" " " " " " " 4 126,973

As a check on the value obtained by synthesis of silver iodide three analyses were completed in wich the ratio between silver and iodine was found. The iodine was weighed in a glass stoppered weighing tube into which it had been sublimed in a current of dry air. It was dissolved in sulphurous acid and added to a solution of very nearly its equivalent of silver. Then the excess of silver or iodine was found in a nephelometer and a deficiency of either was made up by adding dilute solutions of silver nitrate or hydriotic acid.

Table II.
Ag : I.

Number of Analysis	Weight of Silver in Vacuum gr	Weight of Iodine in Vacuum gr	Atomic Weight of Iodine
17	5,54444	6,52288	126,977
18	6,27838	7,38647	126,979
19	4,57992	5,38814	126,976
	Average		126,977

Finally the ratio between iodine and chlorine was found by heating weighed quantities of pure silver iodide, contained in quartz crucibles, in a current of dry chlorine.

Table III.
AgI : AgCl Cl = 35,467

Number of Analysis	Weight of Silver Iodide in Vacuum gr	Weight of Silver Chloride in Vacuum gr	Atomic Weight of Iodine
20	9,26860	5,65787	126,980
21	6,72061	4,10258	126,975
22	11,31825	6,90910	126,978
23	10,07029	6,14753	126,970
24	13,65457	8,33535	126,975
25	17,35528	10,59454	126,974
	Average		126,975
	From Ratio Ag : AgI		126,973
	From Ratio Ag : I		126,977
	Average from all three ratios		126,975

The close agreement of all the results, both those of each series and the averages of the different series, leads to the conclusions, first, that the atomic weight of iodine is very close to 126,975, the average of all three series; secondly, that the existence of a halogen element of higher atomic weight than iodine is improbable.

Incidentally the density of fused silver iodide at 25° referred to water at 4° was found to be 5,674.

Chem. Labor. of Harvard College, Cambridge, Mass., U. S. A. (Eing. 20. Januar 1905.) Author.

266. Baxter, Gregory P. — „*Revision des Atomgewichts von Jod.*" ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 43, p. 14—33, 1905.

Siehe das vorstehende Autoreferat nach der amerikanischen Publikation.
Rudolphi.

267. Öholm, L. William. — „*Über die Hydrodiffusion der Elektrolyte.*" Inaug.-Dissert. (Schwedisch), p. 1—110 (Helsingfors 1902), und ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 309—349, 1904.

Durch zahlreiche, an der Hochschule Stockholm ausgeführte Versuche wurde die Diffusionsgeschwindigkeit der Elektrolyte: NaCl, KCl, LiCl, KJ, HCl, CH_3COOH, KOH und NaOH bei verschiedenen Verdünnungen eingehend untersucht. Der vom Verf. angewandte Apparat gestattete die Messungen mit grosser Genauigkeit auszuführen.

Aus dem Zahlenmaterial werden folgende Schlüsse gezogen:

Der Hydrodiffusionskoeffizient steigt bei allen untersuchten Elektrolyten mit der Verdünnung von einer gewissen Normalität an; er durchläuft

ein Minimum und steigt dann mit zunehmender Konzentration, falls nicht Bildung von Molekülkomplexen bei höheren Konzentrationsgraden den Diffusionsverlauf stören.

Der Diffusionstemperaturkoeffizient hat ungleiche Werte für verschiedene Elektrolyte und ist gleich der Summe der Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes und des elektrolytischen Leitvermögens.

Nernsts Theorie und Formel für Berechnung der Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und Arrhenius' Theorie über den Verlauf der Diffusionskurve bei Elektrolyten sind durch die Versuche bestätigt worden.

In der folgenden Tabelle stehen unter „Ber." die für 18° und unendliche Verdünnung geltenden Diffusionskoeffizienten, nach der Nernstschen Formel berechnet, und „Beob.", die bei einer Durchschnittsnormalität von 0,003 gemessenen, auf 18° reduzierten Koeffizienten.

	Ber.		Beob.	
NaCl	1,173	$\frac{\text{cm}}{\text{24 Stunden}}$	1,170	$\frac{\text{cm}}{\text{24 Stunden}}$
KCl	1,460		1,460	
LiCl	0,994		1,000	
KJ	1,467		1,460	
HCl	2,431		2,324	
CH_3COOH	1,368		0,930	
KOH	2,109		1,903	
NaOH	1,558		1,432	

Die innere Reibung f' des Moleküls ist etwas kleiner als die Summe der Reibungen von dessen Ionen f, und das Verhältnis $\frac{f'}{f}$ wird desto grösser, je höher das elektrolytische Leitvermögen des Salzes ist.

Die schwedische Dissert. enthält ein ausführliches Literaturverzeichnis über Hydrodiffusion.

Helsinfors, Lab. f. angew. Physik. (Eing. 15. Januar 1905.)

H. Euler.

268. **Bose,** E. — *„Diffusion rétrograde des électrolytes."* C. R., t. 139, p. 727—728, 1904.

Les résultats de Thovert (C. R., t. 134, p. 826, 1902) peuvent s'expliquer facilement par la théorie donnée par Bose et Abegg en 1899, théorie basée elle même sur celle plus générale de Nernst.

Les travaux de Sackur (ZS. f. physik. Chem., t. 38, p. 129, 1901) montrent que les formules proposées donnent un accord très suffisant des résultats expérimentaux avec la théorie approximative. C. Marie.

269. **Duhem,** P. — *„Über ein Gesetz von Regnault. Bemerkungen zu der Untersuchung des Herrn J. von Zawidzki."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 241—242, 1904.

Der Verf. bemerkt zu einer Abhandlung von J. v. Zawidzki „Über das Regnaultsche Gesetz von P. Duhem" (ZS. f. physik. Chem., 46, p. 21, 1903), um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, dass die Existenz von Gemischen, die dem Regnaultschen Gesetz folgen, nicht das Ergebnis von theoretischen Deduktionen des Verf. ist. Auch ist für Gemische wie Wasseräther dieses Gesetz kein exaktes, sondern nur ein angenähertes.

Entgegen Beckmann und Linnebarger betont der Verf., dass man sich zufrieden geben könne, wenn die experimentellen Bestimmungen der Siedepunkte, z. B. von Wasseräthergemischen, auf Zehntelgrade genau an-

gegeben werden, da es bei der Schwierigkeit der Bestimmung des Siedepunktes von Flüssigkeiten illusorisch ist, hundertstel oder gar tausendstel Grade anzugeben. R. Kremann.

270. Centnerszwer, M. — *„Über eine Anwendung der Methode von Cailletet und Mathias zur Bestimmung des kritischen Volumens."* ZS. f. physik. Chem., 49, p. 199—207, 1904.

Das hier beschriebene Verfahren beruht auf der Beobachtung der Temperatur des Verschwindens des Meniskus einer Flüssigkeit beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr. Mehrere Röhrchen werden mit derselben Flüssigkeit bis zu verschiedener Höhe luftfrei gefüllt und das Volumen der Röhre, das Gewicht der Flüssigkeit sowie die Temperatur, bei welcher der Meniskus im oberen oder im unteren Teil des Röhrchens verschwindet, gemessen. Aus den Daten wird die Kurve von Cailletet und Mathias konstruiert, deren „gerader Durchmesser" die kritische Dichte direkt abzulesen gestattet. So wurden gefunden:

Substanz:	Kritische Temperatur:	Kritische Dichte:
Methylchlorid	143,0	0,370
Äthyläther	194,4	0,258
Methylalkohol	240,2	0,275.

Die Daten stimmen mit den Daten früherer Beobachter, Kuenen und Young überein.

Riga, Polytechnisches Institut. (Eing. 16. Januar 1905.)

Autoreferat.

271. Cohen, J. B. and **Raper,** H. S. — *„The Relation of Position Isomerism to Optical Activity. II. The rotation of the menthyl esters of the isomeric chlorobromobenzoic acids."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1262 to 1271, 1904.

The results obtained with these mixed halogen compounds confirm the results obtained with the series of dichlorobenzoic esters (Trans. Chem. Soc., 83, p. 1213, 1903). The greatest effect in decreasing the rotation is produced when the halogen enters the ortho-position with respect to the ester radical, the least when both halogens are in the meta-position, the para-halogen occupying an intermediate position. The order of magnitude, beginning with the ester of lowest rotation is roughly: 2 : 6; 2 : 3; 2 : 5; 2 : 4; 3 : 4; 3 : 5; phenyl; as in the case of the dichloro-esters.

When the chlorine is nearer to the ester group than the bromine a greater depression is produced than with the reverse arrangement. The general effect of bromine is to lower the rotation less than chlorine.

The two symmetrical compounds of both series afford a striking contrast to one another. Whereas the 2 : 6 compounds possess a high melting-point and low rotation, the 3 : 5 compounds have a low melting-point and high rotation. It is suggested that there may be some direct and simple connection between these physical properties.

E. W. Lewis.

272. Cohen, J. B. and **Raper,** H. S. — *„The Relation of Position Isomerism to Optical Activity. III. The rotation of the menthyl esters of the isomeric iodobenzoic acids."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1271 to 1274, 1904.

In passing from the o-bromo- to the o-iodo-ester a sudden increase of rotation takes place, whereas the m- and p-iodo-esters differ very slightly from the corresponding chloro- and bromo-esters in rotatory power. The

values for menthyl benzoate and the three o-halogen benzoates are as follows:

menthyl benzoate $[M]_D^{20^0} = 236,3^0$
menthyl o-chloro-benzoate „ $= -195,0^0$
menthyl o-bromo-benzoate „ $= -205,3^0$
menthyl o-iodo-benzoate „ $= -246,0^0$

This the authors take to indicate that there are at least two factors simultaneously affecting rotation, the chemical nature of the non-active group and its position in regard to the active group, and these may act together or in opposite directions so increasing or diminishing rotation.

E. W. Lewis.

273. **Wedekind,** E. und **Oberheide,** F. — *„Die Isomeriefrage in der Reihe der asymmetrischen Tolylammoniumsalze."* Chem. Ber., 37, p. 2712—2727 u. 3894—3898, 1904.

Nachdem sich ergeben hatte, dass das Jodid der asymmetrischen Ammoniumbase $N(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_5)OH$ in zwei Modifikationen erhalten werden kann, von denen die stabile in hemiëdrischen Formen kristallisiert, war die Frage zu entscheiden, wie sich die Isomerieverhältnisse in der Toluidinreihe gestalten. Es ergab sich, dass das p-Tolylmethylallyläthylammoniumjodid, das auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt wurde, nur in einer Form existiert. Das homologe p-Tolylmethylallylbenzylammoniumjodid wurde auf drei Wegen gewonnen: die erhaltenen Salze erwiesen sich als identisch; ein Resultat, das mit Rücksicht auf die früher beobachtete Isomerie der analogen Kombination in der Anilinreihe nicht zu erwarten war. Es scheint allerdings eine sehr labile, amorphe Modifikation zu existieren; es gelang aber nicht dieselbe zu isolieren. Dafür tritt ein bemerkenswerter Dimorphismus auf: es wurde eine wasser-stabile und eine alkohol-stabile Form beobachtet, welche beide dem triklinen Kristallsystem angehören.

Der in der Anilinreihe konstatierte Isomorphismus der Halogensalze (Chlorid, Bromid, Jodid) bleibt bei den entsprechenden asymmetrischen p-Toluidinsalzen ebenfalls aus (das Bromid kristallisiert rhombisch-hemiëdrisch). Das Äthylallylbenzylp-tolylammoniumjodid tritt nur in einer kristallisierten Form auf; ausserdem scheint eine amorphe Modifikation zu existieren.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in der Ortho-Toluidinreihe: das amorphe Jodbenzylat des Methylallylo-toluidins ist verschieden von der Kombination „Benzylallylo-toluidin + Methyljodid"; letztere ist kristallisiert, aber nur in so geringen Mengen zugänglich, dass auf das Vorhandensein einer Isomerie nur aus qualitativen Prüfungen geschlossen werden konnte. Sehr auffallend ist in der Ortho-Toluidinreihe die Reaktionsträgheit der tertiären Basen gegen Alkyljodide: offenbar paralysiert die orthoständige Methylgruppe die supplementären Stickstoffvalenzen („sterische Reaktionsverzögerung").

Dass es bisher nicht gelang, die asymmetrischen p-Tolylammoniumbasen in Form ihrer d-Kamphersulfonate in die optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen, wurde schon früher mitgeteilt (vgl. E. Wedekind, ZS. f. physik. Chem., 45, 235 ff. [1903]). Auch die d-Bromkamphersulfonate liessen sich einer Privatmitteilung von W. J. Pope zur Folge nicht in Fraktionen von verschiedenem Drehungsvermögen zerlegen: es liegen also wahrscheinlich prinzipielle Hindernisse für die Spaltung vor. Im Gegensatz dazu gelingt die Spaltung des α-Phenylmethylallylbenzylammoniumhydroxydes leicht, besonders durch Impfen mit Kristallen des d-Kamphersulfonates der Rechts-

base: die erste, nicht weiter gereinigte Fraktion des d-Kamphersulfonates zeigte

$$[\alpha]_D = 43{,}2^0, \text{ wonach } [M]_D = 202{,}7^0.$$

Nach Abzug der Molekulardrehung des Kamphersulfosäureions bleibt für das asymmetrische Ammoniumion

$$[M]_D = 151^0.$$

Das aus dem Kamphersulfonat gewonnene Jodid des d-α-Phenylmethylallylbenzylammoniums zeigte

$$[\alpha]_D = +52{,}7^0 \text{ und } [M]_D = +192{,}4^0.$$

Die Chloroformlösung desselben erleidet im Sonnenlichte schnelle Autorazemisation.

Tübingen, Chem. Univ.-Lab. (Eing. 11. Dez. 1904.)

Autoreferat (Wedekind).

274. Morrel, R. S. and **Hanson,** E. K. — „*The resolution of αβ-dihydroxybutyric acid into its optically active constituents.*“ Trans. Chem. Soc., 85, p. 197—203, 1904.

The quinidine salt of *αβ*-dihydroxybutyric acid has been separated by fractional crystallisation into its two optically active constituents.

The sparingly soluble quinidine l-*β*-methylglycerate yields the l-acid, which has a specific rotation of $-13{,}5^0$.

The dihydroxybutyric acid having a specific rotation of $+13{,}7^0$ obtained by Faber and Tollens by the action of lime water on an oxycellulose, is probably the dextro-form of the above l-acid.

E. W. Lewis.

275. Jones, H. O. — „*Optically Active Nitrogen Compounds. D- and l-Phenylbenzylmethylethylammonium Salts.*“ Trans. Chem. Soc., 85, p. 223—234, 1904.

Phenylbenzylmethylammonium iodide was prepared in the three possible ways, namely, by the following combinations:

1. methylethylaniline and benzyl iodide;
2. benzylethylaniline and methyl iodide,
3. benzylmethylaniline and ethyl iodide.

The velocity of formation is remarkably different, but the product is the same, in all three cases.

The iodide was converted into d- and l-camphorsulphonates by boiling molecular proportions of the salt and silver d- and l-camphorsulphonates with ethyl acetate and a small quantity of alcohol. By repeated crystallisation from a mixture of dry ethyl acetate and ethylal, d-phenylbenzylmethylethylammonium d-camphorsulphonate was obtained, having

$$[M]_D = 71{,}0^0$$

in water. The ll-isomeride is identical in appearance and properties and has

$$[M]_D = -71{,}2^0.$$

The d- and l-iodides were obtained by the action of potassium iodide on the camphorsulphonates.

The rotatory powers of these are small, $[M]_D$ being about 30^0. The iodides undergo recemisation in chloroform solution, though, at ordinary temperature, their molecular weight in this solvent determined by Barger's microscopic method, is normal.

The inactive and laevorotatory bromides were also prepared, and the latter was found to have a higher rotatory power than the l-iodide.

The replacement of an allyl group by an ethyl group, in the α-phenylbenzylmethylallylammonium salts thus results in a very great decrease of rotatory power.

The author concludes that:

1. the ammonium compounds of the type NR'R''R'''R''''X can be resolved into enantiomorphously related optically active forms, although the resolution may often be difficult owing to the feeble rotatory power of the salts and the ease with which racemisation takes place;
2. the existence of optical activity is independent of the existence of ordinary isomerides of the salt.

E. W. Lewis.

276. Pope, W. J. and **Clarke**, G. jun. — „*The resolution of externally compensated dihydro-α-methylindole.*“ Trans. Chem. Soc., 85, p. 1330 to 1339, 1904.

The resolution of dihydro-α-methylindole, by crystallisation with *d*-bromcamphorsulphonic acid, proceeds normally in so far as concerns the formation of a salt, *l*-dihydro-α-methylindole *d*-bromocamphorsulphonate, which yields the laevo-base, and the accumulation of the enantiomorphous *d*-dihydro-α-methylindole *d*-bromocamphorsulphonate in the mother liquors. The authors have found, however, that in addition to these two salts a third is formed in considerable quantity.

This yields an inactive base, although its molecular rotation,

$$[M]_D + 242{,}7^0$$

differs greatly from that of the acidic ion, viz:

$$[M]_D + 271^0.$$

The explanation offered is similar to that advanced in the case of the *ac*-tetrahydro-β-naphthylamines (Pope and Harvey, Trans. Chem. Soc., 79, p. 74, 1901). The basic ion is probably laevorotatory, and the acidic group is so situated in the molecule as to render its separation with the hydrogen atom attached to the asymmetric carbon atom easy. A tautomeric modification of dihydro-α-methylindole is thus produced, the passage of which into the normal form involves inversion. The process may be represented as follows, X being the acidic ion.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2X\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle\!\!\!\!\backslash\backslash\, C\cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right.$$

E. W. Lewis.

277. Smith, H. Monmouth and **McClelland**, W. H. — „*On the Molecular Depression Constant of p-Azoxyanisol.*“ Jour. Am. Chem. Soc., XXVI, p. 1446 &c., 1904.

Naphthalene, a-nitronaphthalene, anthracene, o-acetotoluide, acetamide, p-acetotoluide, phenetol, and cinnamic acid were the solutes used. The average of the values found for the molecular depression constant from these substances was 562. Previous determinations have given widely varying results. A description of the apparatus is given and also the conditions found necessary in order to secure concordant results.

Besides the above mentioned solutes it was found that compounds of ketone structure as benzil, benzoin, benzophenone, and Michler's ketone gave much higher values, the average of these four being 825. This is attributed to the difference in the distribution constants of the solutes in the two modifications of the azoxyanisol as was suggested by Hulett.

Syracuse University. (Eing. 24. Januar 1905.) Author.

278. Euler, Hans. — *„Über Löslichkeitserniedrigung."* Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Bd. I, p. 143 und ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 303—316, 1904.

I.

Es wird die Löslichkeit von Äthyläther in Wasser (7,8 g Äther lösen sich bei 18 ° in 100 cc Wasser) und in Salzlösungen bestimmt.

Hieraus berechnet Verf. wie in seiner früheren Arbeit (ZS. f. physik. Chem., Bd. 31, p. 360) die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung

$$\frac{1}{c}\;\frac{7{,}8 - l_s}{7{,}8}$$

(c = Konzentration des Salzes, l_s Löslichkeit des Äthers in der Salzlösung.) Bezüglich analoger Messungen von Anilin vgl. Bd. I, Ref. 465, p. 223.

Mit diesen Werten und denen anderer Autoren wird eine früher vom Verf. aufgestellte Tabelle erweitert, aus welcher hervorgeht, dass die Reihenfolge der aussalzenden Wirkung der Elektrolyte allen Nichtelektrolyten gegenüber dieselbe ist.

Salz	H_2	N_2O	N_2	CO_2	H_2S	Äthyl-azetat	Äthyl-äther	Phenyl-thio-karbamid	Phenol	Mittel
NH_4NO_3	—	—	—	0,08	0,01	—	—	—0,07	—	0
KJ	—	—	—	—	0,02	—	0,26	—	—	0,02
KBr	—	—	—	—	0,055	—	—	—	—	0,05
KNO_3	—	—	—	0,09	0,09	0,12	0,81	0,08	—	0,08
$NaNO_3$	—	—	—	0,10	0,11	—	—	0,10	—	0,10
LiCl	0,16	0,214	—	0,17	—	—	0,84	—	—	0,21
KCl	0,20	0,223	—	—	0,147	0,80	0,40	0,24	—	0,28
$^1/_2BaCl_2$	—	—	0,32	—	—	—	—	0,25	—	0,24
$^1/_2CaCl_2$	0,21	0,235	—	—	—	—	—	—	—	0,24
NaCl	0,215	0,239	0,84	0,21	0,158	0,84	0,42	0,28	—	0,25
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	—	—	—	—	0,18	—	—	0,28	—	0,29
$^1/_2MgSO_4$	0,23	0,298	—	0,80	—	0,89	—	0,82	—	0,81
$^1/_2ZnSO_4$	0,28	—	—	0,30	—	—	—	—	—	0,81
$^1/_2K_2SO_4$	—	—	—	—	0,22	—	—	0,87	0,42	0,32
$^1/_2Na_2SO_4$	0,27	0,298	—	0,32	0,27	0,485	0,58	0,41	—	0,35
$^1/_2Na_2CO_3$	0,29	—	—	—	—	—	0,54	0.88	—	0,36
NaOH	—	—	—	—	—	—	0,54	—	—	0,36
Autor	Steiner	Gordon	Braun	Setschenow	Mc Lauchlan	Euler	Euler	Rothm. Biltz	Rothm. Wilsmore	

Die Werte

$$\frac{1}{c}\;\frac{7{,}8 - l_s}{7{,}8}$$

nehmen mit steigender Verdünnung des Salzes zu.

Es ist wahrscheinlich, dass dies nicht nur bei Flüssigkeiten und Gasen, sondern auch bei festen Körpern der Fall ist.

II.

Es wurde die gegenseitige Löslichkeitserniedrigung zweier Salze mit einem gemeinsamen Ion untersucht. Das hierfür von van't Hoff gegebene Grundprinzip lässt sich auf ideal verdünnte Lösungen ohne weiteres anwenden.

Nernsts hierauf gegründete Löslichkeitstheorie bestätigt sich hingegen in mässig verdünnten Lösungen nicht. Da sich ältere Versuche von Kopp u. a. als nicht zuverlässig erwiesen, wurden neue Versuche ausgeführt.

Salze	Temp.	In 1000 ccm Lösung g Salz Totalmenge	g Salz	g-Äquiv. Salz	In 100 g Lösung g Salz	Spez. Gewicht
KNO_3 K_2SO_4	15°	267,2	216,5 50,7	2,189 0,582	22,94	1,165
KNO_3 K_2SO_4	25°	856,2	808,5 47,66	8,049 0,547	29,48	1,210
KNO_3 $Ba(NO_3)_2$	17°	188,85	124,2 59,1	1,228 0,452	16,87	1,120
KNO_3 $Ba(NO_3)_2$	80°	802,3	218,6 88,7	2,111 0,678	25,40	1,191
$Ba(NO_3)_2$ $Pb(NO_3)_2$	17°	418,1	82,20 885,9	0,246 2,882	80,985	1,850
$CaSO_4$ Ag_2SO_4	17°	9,55	2,81 $7,28_5$	0,0840 0,0464	0,9478	1,0088
$CaSO_4$ Ag_2SO_4	25°	10,72	2,61 8,11	0,0888 0,0520	1,062	(1,010)
Ag_2SO_4 AgAc	17°	12,25	8,95 8,80	0,0258 0,0497	1,214	1,0094

Die zuverlässigsten Bestimmungen der Löslichkeiten der hierzu angewandten einzelnen Salze werden in zwei Tabellen zusammengestellt.

Stockholms Högskola, Physik. Institut. (Eing. 15. Jan. 1905.)

Autoreferat.

279. Schröder, H. — *„Einige Ergebnisse der Kryoskopie für die Medizin."* (Vortrag gehalten auf der Versammlung der deutschen Bunsengesellschaft in Bonn 1904.) ZS. f. Elektrochem., 10, p. 649—656, 1904.

Der Verf. gibt uns einen anschaulichen Überblick darüber, in welchem Mass die Kryoskopie zur Untersuchung fast aller Flüssigkeiten des menschlichen und tierischen Organismus verwendet wird. Der Anhang enthält ein Verzeichnis aller bei diesem Referate benutzten Arbeiten. G. Just.

Chemische Mechanik.

280. Herz, W. und **Fischer,** Herbert. — *„Über die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol."* Chem. Ber., 37, p. 4746 bis 4753, 1904.

Zuerst wurde die Verteilung von Säuren zwischen Alkohol und Wasser untersucht. Es ergab sich, dass die ausgerechneten Verteilungskoeffizienten Amylalkohol : Wasser bei den schwächsten untersuchten Säuren von der Konzentration unabhängig sind (Phenol bei 25° $1{,}4 \cdot 10^1$; Essigsäure bei 20° 0,923, bei 25° 0,934). Bei der stärkeren Bernsteinsäure zeigt sich ein leichter Gang der Verteilungskoeffizienten in dem Sinne, dass mit steigender Konzentration der Quotient Alkohol : Wasser langsam sinkt, die Verteilung sich also etwas zugunsten des Wassers verschiebt. Die stärksten der untersuchten Säuren, Oxalsäure und Pikrinsäure, liefern dagegen Quotienten, bei denen von einer Konstanz überhaupt keine Rede mehr sein kann. Diese kolossalen Abweichungen lassen sich aber beseitigen, wenn man berücksichtigt, dass diese Säuren in Wasser bereits ziemlich erheblich dissoziiert sind, während die Dissoziation im Amylalkohol wenigstens bei nicht zu geringen Konzentrationen vernachlässigt werden kann. Rechnet man mit Hilfe der bekannten Dissoziationskonstanten die

Mengen der undissoziierten Säure im Wasser aus und setzt diese zu der Gesamtmenge im Alkohol in Beziehung, so erhält man Verteilungskoeffizienten von befriedigender Konstanz. Bei der Verteilung von Basen wurden keine wesentlichen Abweichungen von der Konstanz der Verteilungskoeffizienten gefunden. Der Quotient Alkohol : Wasser beträgt bei Ammoniak 0,145 (20°) und 0,144 (25°), bei Methylamin 0,360 (im Mittel bei 25°; es ist eine geringe Neigung zur Steigung bei wachsender Konzentration vorhanden) und bei Triäthylamin 26 (bei 25°). Der analoge Verteilungskoeffizient für Jod ist $2,3 \cdot 10^2$ bei 25°. Zum Schluss wurde die Verteilung von Jod zwischen Amylalkohol und wässerigen Jodkaliumlösungen (0,1 bis 1 normal KJ) bestimmt. Der Einfluss des Jodkaliums auf die Verteilung des Jods ist von der Konzentration des Jodkaliums abhängig; bei niedrigen Jodkaliumnormalitäten zeigen die Verteilungskoeffizienten Alkohol : Lösung ein Anwachsen mit steigendem Jodgehalt, während bei höheren Jodkaliumkonzentrationen das Umgekehrte der Fall ist. In der Mitte, bei ca. $^4/_{10}$ normal KJ-Lösung ist der Verteilungskoeffizient konstant.

Breslau, Chemisches Institut der Universität. (Eing. 14. Dez. 1904)
Autoreferat (Herz).

281. Hinrichsen, F. W und **Sachsel,** E. — *„Über die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse der Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle."* ZS. f. physikal. Chem., 50, p. 81—99, 1904.

In der vorliegenden ersten Mitteilung werden die Existenzbedingungen der Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Alkalichloriden untersucht. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass verschiedene Gemische der beiden Komponenten bei konstanter Temperatur zur Kristallisation gebracht und die ausgeschiedenen Kristalle im Thermostaten zur Einstellung des Gleichgewichtes mit der betreffenden Lösung geschüttelt wurden. Lösung und Bodenkörper wurden dann analysiert. Die auf diese Weise erhaltenen Isothermen für 21° ergaben für die Gemische von Eisenchlorid und Chlornatrium eine stetige Kurve. Bildung eines Doppelsalzes war nicht zu beobachten. Das gleiche Ergebnis lieferten bei höherer Temperatur, bis zu 60°, angestellte Versuche. Im Falle des Kaliumchlorides resultierte eine aus zwei Zweigen bestehende Kurve, von denen der zweite dem Doppelsalze $FeCl_3 \cdot 2KCl \cdot H_2O$ entsprach. Eine ähnliche Kurve ergab sich bei Anwendung von Cäsiumchlorid. Hier treten zwei Doppelsalze $FeCl_3 \cdot 2CsCl \cdot H_2O$ und $FeCl_3 \cdot 3CsCl \cdot H_2O$ auf, derart, dass das erstgenannte rote Salz bereits bei Anwesenheit von nur 0,1 Mol. CsCl aus der Eisenchloridlösung gewonnen wurde, während auf Zusatz einer gleich geringen Menge von $FeCl_3$ zu reiner Chlorcäsiumlösung das gelbe Salz vom Typus 1 : 3 resultierte.

Als Bildungstemperaturen wurde für das Kaliumdoppelsalz dilatometrisch der Wert zwischen 22° und 22,5°, für das Salz $FeCl_3 \cdot 2CsCl \cdot H_2O$ die Temperatur 39,5°—39,8° ermittelt.

(Eing. 19. Dez. 1904.) Autoreferat.

282. Wegscheider, Rud. — *„Zur Kenntnis der Phasenregel. Zweite Erwiderung an Herrn A. Byk."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 357 bis 363, 1904.

Es wird nachgewiesen, dass eine von Byk (ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 234, 1904) gemachte Bemängelung der vom Verf. gegebenen thermodynamischen Behandlung der Phasensysteme mit optisch aktiven

Stoffen (ZS. f. physik. Chem., Bd. 43, S. 93, 1903) im allgemeinen unzutreffend ist. Ferner werden gegenüber Byk (Physik.-chem. Centralbl., Bd. 2, p. 11) die Gesichtspunkte beleuchtet, die bei der Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung zur Beurteilung der Möglichkeit von Naturerscheinungen beachtet werden müssen; diesbezüglich werden auch Darlegungen von Prof. E. Czuber mitgeteilt.

Wien. (Eing. 14. Januar 1905.) Autoreferat.

283. **Mellor,** S. W. und **Bradshaw,** L. — „*Die Kinetik der Zuckerinversion.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 353—358, 1904.

Die Verff. weisen darauf hin, dass die Zuckerinversion nicht streng dem Massenwirkungsgesetz gehorche. Die Konstante k der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

steigt meist bis zu einem Maximalwert.

Dieser Umstand lässt sich mit Kullgreen (ZS. f. physik. Chem., Bd. 41, p. 407, 1902) dahin erklären, dass durch die Inversion eine Säure entsteht, die die Konzentration der H-Ionen vermehrend, die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Es gilt dann die Gleichung für den einfachsten Fall der Autokatalyse:

$$\frac{dx}{dt} = k\ x\,(a-x) \quad \ldots\ldots \quad (1$$

Die zweite Möglichkeit, die nun im folgenden von den Verff. diskutiert wird, ist die, dass die gebildete Dextrose und Lävulose birotierend entstehen. Man misst also dann im Polarisationsapparat eigentlich drei monomolekulare Reaktionen: die eigentliche Inversion, und die als Nebenreaktionen verlaufenden Rückgänge der Birotation der Spaltungsprodukte.

Die zur Zeit t umgesetzte Menge Rohrzucker X setzt sich zusammen aus den Konzentrationen x und y nicht birotierender Dextrose und Lävulose, sowie u und v, den entsprechenden Mengen der beiden Zucker, die birotierend geworden sind. Es ist:

$$X = x + y + u + v \quad \ldots\ldots \quad (2$$

Für die drei besprochenen nebeneinander verlaufenden Reaktionen gelten die Gleichungen:

$$\frac{dX}{dt} = k_1\,(a-X) \quad \ldots\ldots \quad (4$$

$$\frac{du}{dt} = k_2\,(x-u) \quad \ldots\ldots \quad (5$$

$$\frac{dv}{dt} = k_3\,(y-v) \quad \ldots\ldots \quad (6$$

Mit Berücksichtigung der Bestimmung von Wegscheider, dass das Verhältnis der Produkte zweier Nebenreaktionen unabhängig von der Zeit ist, also

$$\frac{du}{dt} = k_4 \frac{dv}{dt} \quad \ldots\ldots \quad (7$$

gilt, leiten die Verff. eine Gleichung ab, die die allgemeine Form:

$$x = At - Bt^2 + Ct^3 + \quad \ldots\ldots \quad (8$$

annimmt. Aus den Versuchszahlen erhalten die Verff. annäherungsweise:

$$x = 0{,}034\ t - 0{,}000\,045\ t^2 + 0{,}000\,000\,004\ t^3.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte von x für bestimmte Werte von t stehen in bedeutend besserem Einklang mit den experimentellen Daten, als wenn die Gleichung 1 angewendet wird.

Doch darf man dieser Übereinstimmung so lange keinen Wert beimessen, als die Konstanten durch die Versuchszahlen, z. B. durch die Methode der kleinsten Quadrate, ermittelt werden.

Denn es lässt sich fast bei allen chemischen Reaktionen die Beziehung zwischen t und x durch eine Formel dieser Art ohne jeden Zusammenhang mit dem Massenwirkungsgesetz darstellen.

Nur dann kann von einer wirklichen Übereinstimmung gesprochen werden, wenn die Konstanten k_1, k_2, k_3 unabhängig durch eine andere Methode bestimmt werden können, also die, welche zum Vergleich von x und t benutzt wird.

Die Verff. hoffen mit Hilfe der Hydrolyse von Gentianose ihre Theorie erweisen zu können. Gentianose spaltet sich bei Anwesenheit von Invertase allein in Lävulose und eine Biose, Gentiobiose, die ihrerseits bei Anwesenheit von Emulsin allein in Dextrose zerfällt. R. Kremann.

284. **Armstrong,** E. F. and **Caldwell,** R. J. — „*Studies in Enzyme Action. VI. The Sucroclastic Action of Acids as contrasted with that of Enzymes. Part II.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 195—201, 1904.

Hydrolysis of cane sugar solutions (171 and 342 gms. per litre) was carried out by N/500 hydrochloric acid in a polarimeter tube kept at 40^0 C. by a current of water from a thermostat. The values of the velocity constant of the first order (K) were calculated and from the tables it is seen that K increases during the first 4 or 5 hours and then remains constant.

The first 10 or 15 per cent of the change is linear within the errors of experiment, and if the amount of change is plotted against the time, a curve lying between the straight line and the mass-action curve is obtained. The approximately linear portion of the change persists the longer, the larger the proportion of sugar to acid. The theory of hydrolysis given in the previous papers of this series gives a satisfactory explanation of these phenomena.

Experiments on the effect of the products of change on the velocity of reaction showed that the same increase in the value of K is produced by equimolecular proportions of glucose and fructose, the molecular effect of cane sugar being about twice that of the monoses.

T. S. Moore.

285. **Senter,** G. — „*Studies on Enzyme Action: The Effect of ‚Poisons' on the Rate of Decomposition of Hydrogen Peroxide by Haemase.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 201—217, 1904.

The author has previously shown (ZS. f. physikal. Chem., 44, 257) that haemase — prepared from defibrinated ox blood, and known only in solution — energetically decomposes hydrogen peroxide and does not give the guaicum reaction. It was also shown that in dilute solution the velocity of the decomposition of the peroxide is, within fairly wide limits, proportional to the haemase concentration, and to the concentration of the hydrogen peroxide. From its general behaviour haemase appears to be an enzyme. The present communication deals with the effect on the rate of the reaction, of the addition of various substances. The reaction was carried out in a thermostat at 10^0, and the progress followed by titration of samples of the solution with drawn from time to time, with m/500 permanganate. From the results, the values of the velocity-constant (K) were calculated, on the assumption that the velocity is proportional to the H_2O_2

concentration. The tables given show that the values of K are nearly constant; for n/200 H_2O_2 under the conditions of experiment K = 0,0300.

Acids cause a decrease in the value of K (For N/10000 HCl K = 0,0015) and the retardation is proportional to the concentration of hydrogen ions in the cases of HCl, H_2SO_4, benzoic and succinic acids. Nitric acid is more and acetic acid less, poisonous than would be expected from the hydrogen ions present, owing to the influence of the negative ions. The time during which the acid remains in contact with the enzyme before addition of H_2O_2 (period of incubation) is without influence on the result.

Solutions of NaOH weaker than n/2000 have practically no influence on the reaction, while stronger solutions cause a retardation. In this case the velocity does depend on the period of incubation, but the change is not permanent, for on neutralisation the original velocity is regained.

From the experiments with the halogen salts of the metals of the lithium and calcium groups it appears that the considerable retarding effect of these compounds is due to the halogen ion alone. A slight retarding action is exerted by K_2SO_4 and $(NH_4)_2SO_4$, while Na_2SO_4 in m/50 solution has a considerable accelerating effect; sodium acetate also accelerates the action. Solutions of $KClO_3$, KNO_3, $KClO_4$ and potassium persulphate of such strengths that they no longer cause oxidation of the enzyme (shown by the constancy of K) still cause a retardation. Mercuric chloride and bromide have a powerful retarding effect while mercuric cyanide has very little action. Sulphuretted hydrogen acts as a violent poison to haemase; hydroxylamine hydrochloride, and phenylhydrazine acetate as moderately active poisons; and formaldehyde, carbon monoxide and arsenious oxide have very little effect. Iodine dissolved in potassium iodide is much moro poisonous than when dissolved in water.

The author discusses his results from the point of view of Nernst's theory of heterogeneous reactions — the solution of haemase being presumably colloidal and therefore a two-phase system — and gives reasons for supposing that what is really measured is the rate of diffusion of the H_2O_2 towards the enzyme. The toxic effect is in most cases attributed to chemical action, the effect of acids and bases lending support to the view that haemase and most other enzymes are amphoteric substances.

T. S. Moore.

Elektrochemie.

286. Meyer, J. Frank. — „*Thermo-electromotive Force of Nickel Nitrate in Organic Solvents.*“ Physic. Rev., vol. 19, pp. 156—165, 1904.

Solutions of nickel nitrate in ethyl alcohol, acetone, aniline, and pyridine were investigated in cells constructed so as to prevent convection as much as possible. Platinum electrodes dipped into the solutions and a potentiometer reading directly to 0,00001 volt, calibrated with a Weston standard cell, was used to measure the differences of potential.

The thermo-electromotive force of the salt in aniline and pyridine is zero for temperature differences of 3^0 to 80^0 C.

For alcohol solutions, the heated electrode is positive for temperature differences of about 25^0 C., becoming negative for higher temperatures. In acetone solutions the heated electrode is always positive and the e.m.f. rises rapidly with the temperature, becoming about 0,01 volt for 30^0 difference. The e.m.f. is probably independent of the concentration.

Polarization effects are extremely difficult to avoid and are large enough to mask the thermal effects entirely. Author.

287. Brislee, F. J. — „*The potential of the Hydrogen-Oxygen Cell.*" Trans. Faraday Soc., I, p. 65—77, Jan. 1905.

Mensurements of the potential of the combination

$$Pt_{H_2} \left| \frac{N}{1} \text{ acid} \right| Pt_{O_2}$$

show different results when the oxygen electrode is charged with oxygen electrolytically or charged by passing oxygen gas through the liquid. Experiments were made to determine the influence of hydrogen peroxide, ozone, and persulphuric acid upon the oxygen potential. The results obtained showed that the addition of hydrogen peroxide lowered the oxygen potential, while addition of ozone and potassium persulphate raised it.

By employing platinum electrodes of extreme thinness (prepared by depositing platinum on glass), the same potential of the combination was obtained independently of the method employed for charging the electrodes. This potential showed a good agreement with that calculated from the Helmholtz formula. Author.

288. Walker, J. — „*Theory of Amphoteric Electrolytes.*" Proc. Roy. Soc., 73, p. 155—165, 1904.

The author presents a full discussion of the theory of amphoteric electrolytes form the standpoint of the law of mass action and the theory of electrolytic dissociation. In general an amphoteric electrolyte $H \cdot X \cdot OH$ will from the ions $H^{\cdot}$, OH', $H \cdot X^{\cdot}$ and $X \cdot OH'$, the un-ionised portion being either $H \cdot X \cdot OH$ or the anhydrous form X, and it is shown that the concentrations of the various ions may be expressed in terms of the concentration of the un-ionised substance (u), the acid and basic dissociation constants of the substance (k_a and k_b) and the ionisation constant of water (K). E. g., the concentration of $H^{\cdot}$ is given by the expression

$$\left(\frac{K + k_a u}{1 + \frac{k_b}{K} u} \right)^{\frac{1}{2}}$$

whereas for a simple acid with the same acid constant

$$C_H = (K + k_a u)^{\frac{1}{2}}.$$

Since the electrical conductivity depends on the concentrations and velocities of the four ions present, it can give no direct measure of the ionisation in the solution. When k_b/K and u have finite values, the amphoteric electrolyte cannot obey Ostwald's dilution law (see formulae above).

Calculations based on the results of Ostwald and of Winkelblech for o, m, and p amino-benzoic acids, show that the theory is in good agreement with the facts. From a consideration of the experimental results the author concludes that the catalysis of methyl acetate affords the most reliable method of determining the concentration of hydrogen ions.

T. S. Moore.

289. Bredig, G. — „*Die Theorie der amphoteren Elektrolyte.*" Chem. Ber., 37, p. 4140—4141, 1904.

Der Verf. wahrt sein Prioritätsrecht, die Theorie der amphoteren Elektrolyte betreffend, die Johnston (Chem. Ber., 37, p. 3625; Ref. 59, Bd. II.) J. Walker zuschreibt, und wünscht, dass der Theorie nicht der Name

„Walkersche Theorie“, sondern zumindest „Bredig-Walkersche Theorie“ gegeben werde. R. Kremann.

290. Goodwin, H. M. and **Haskell**, R. — *„The Electrical Conductivity of Very Dilute Hydrochloric and Nitric Acid Solutions.“* Proc. Am. Acad., XL, p. 399—415, 1904; Physic. Rev., XIX, p. 369—386, 1904.

In this article are described measurements of the electrical conductivity at 18° of very dilute (0,0001 to 0,002 normal) hydrochloric and nitric acid solutions made by adding to a known weight of water successive portions of 0,01 normal acid. To eliminate the effect of the impurities of the water, two methods of computation of the equivalent conductivity have been used. In both of these, the assumption is involved that the total effect of the acid and impurities on the conductance of each other is produced when a relatively small quantity of acid has been added to the water. The experiments themselves furnish evidence of the correctness of this assumption. In the first method, the increase of the specific conductance over this initial value divided by increase of concentration is taken as the equivalent conductivity at the higher concentration. In the second method, such a quantity, constant at every concentration, is added to the observed values of the specific conductance as will cause the maximum in the equivalent conductivity values calculated therefrom to occur at the lowest concentration at which the total influence of the acid and impurities on each other has been produced. In spite of considerable variations in the observed conductivities due to the use of different samples of water, the corrected values of the equivalent conductivity derived from different experiments and those computed by the two methods agree well with each other. New determinations were also made at higher concentrations with hydrochloric acid. The final values of the equivalent conductivity (Λ) at various round concentrations (C) in equivalents per liter are as follows:

Concentration in Mols.	Λ_{HCl}	Λ_{HNO_3}	Concentration in Mols.	Λ_{HCl}
0	380,1	377,0	0,005	372,6
0,00025	377,6	374,5	0,010	369,3
0,00050	377,0	373,9	0,020	365,5
0,00075	376,2	373,3	0,030	362,5
0,00100	375,9	372,9	0,050	358,4
0,00150	375,6		0,100	351,4
0,00200	375,3			

The values for zero concentration or infinite dilution are extrapolated from those for 0,00025 normal under the assumption that the change between these two limits of concentration stands in the same ratio to that between 0,00025 and 0,01 normal as in the case of neutral salts, this ratio having been already derived by Kohlrausch. These values are less than one per cent. lower than those of Kohlrausch and are believed to be substantially correct. That derived by Noyes and Sammet from transference experiments for hydrochloric acid (395,5), on the other hand, is, for some reason as yet unknown, four per cent. higher.

Massachusetts Inst. of Technology. (Eing. 16. Jan. 1905.)

Author (H. M. Goodwin).

291. Burgess, C. H. and **Chapman**, D. L. — „*The nature of a solution of iodine in aqueous potassium iodide.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 1305—1317, 1904.

Adopting the term "dissociation" for reversible chemical change unaccompanied by the separation of electric charge, and "ionisation" for electrolytic dissociation, it is shown, by a consideration of the chemical equations involved, that the constants in Jakowkin's equilibrium equation

$$k\,(K\,I_3) = (K\,I) \times (I_2)$$

(ZS. f. Physik. Chem., 13, p. 539, 1894; 20, p. 19, 1896; cf. Dawson Trans., 79, p. 238, 1901) is equal both to the dissociation constant of KI_3 and to that of I_3, and that the ionisation constants of $K\,I_3$ and $K\,I$ are equal to one another.

Utilising these relationships, a voltameter method is described by means of which the ratio v_1/v_3 was determined, v_1, v_3, being the velocities respectively of the $\bar{I}$ and $\bar{I}_3$ ions; the same ratio was also calculated from conductivity measurements made by Le Blanc and Noyes (ZS. f. physik. Chem., 6, p. 402, 1890) and from similar measurements made by the authors.

In the voltameter method, specially designed voltameters containing respectively a solution of iodine in potassium iodide, and a solution of potassium iodide, were arranged in series and the iodine liberated in each on the passage of a current determined by titration with thiosulphate. From these values, taken together with the relationships developed by a consideration of the chemical equations, the required ratio v_1/v_3 was calculated for a series of solutions of various strengths.

The conductivity measurements were made by Kohlrausch's method with an induction coil and telephone.

The values of v_1/v_3 obtained by the two methods, in two sets of experiments in each case, are as follows:

	Voltameter method		Conductivity method	
	I	II	From Le Blanc and Noyes' measurements	From the authors' measurements
	0,551			
	0,559	0,553	0,516	0,601
	0,550	0,553	0,556	0,553
	0,554	0,567	0,539	0,574
Mean	0,554	0,558	0,605	0,509
Mean			0,552	0,554
Mean of two series		0,556		0,553

These two methods can only be regarded as comparable if the truth of certain assumptions, and in particular of those concerning complex ions, be admitted.

The authors suggest that the mean values are sufficiently close in the two methods to justify the conclusion that they furnish identical values for the ratio of the velocities of the $\bar{I}_3$ and $\bar{I}$ ions.

E. W. Lewis.

292. Jower, O. J. — „*The Transport Number of Sulphuric Acid.*" Jour. Am. Chem. Society, 26, p. 1039, 1904.

The Hittorf method with cadmium anode was used. Solutions of the following approximate strengths were investigated: normal, $^1/_2$-normal, $^1/_5$-

normal, $^1/_{10}$-normal, $^1/_{20}$-normal, $^1/_{50}$-normal. The temperatures at which the determinations were made together with a summary of the results are shown in the accompanying table. Each of the numbers is the average of about six determinations. They have been multiplied by 1000.

Concentration	Temperature 8°	20°	32°
normal		187,7	
$^1/_2$-normal		186,9	
$^1/_5$-normal		180,5	
$^1/_{10}$-normal	164,4	176,4	191,7
$^1/_{20}$-normal	163,7	179,1	191,6
$^1/_{50}$-normal	168,1	180,9	191,2

Taking the averages of the results of the last three concentrations as the transport number in dilute solution, its value and temperature coefficient are given in the equation,

$$n_t = 0{,}1788 + 0{,}0011\ (t-20).$$

(Eing. 27. Jan. 1905.) Author.

293. **Sand,** H. J. S. and **Hackford,** J. E. — „*The electrolytic estimation of minute quantities of arsenic.*“ Trans. Chem. Soc., 85, p. 1018—1028, 1904.

As a result of their work on this subject the authors recommend the use of lead electrodes for the estimation of minute quantities of arsenic, as their employment leads to a simplification of previous methods.

In Thorpe's apparatus (cf. Trans. Chem. Soc., 83, p. 874, 1903) arsenates are not reduced, and a preliminary reduction by means of nascent sulphurous acid is necessary. Trotman (Brewer's Journ., 1902, p. 445) recommends no preliminary reduction but adds zinc sulphate to the cathode liquid. This, the authors show, is equivalent to using a zinc electrode, which is capable of reducing arsenates.

A cathode having a high „supertension“ (Überspannung) is necessary for the reduction of arsenic acid to metallic arsenic. In agreement with Caspari's figures (ZS. f. physik. Chem., 30, p. 89, 1899) for the supertensions of the most important metals, the use of metals such as lead and zinc, and probably also mercury, is found to facilitate the reaction, whereas platinum is quite inefficient. Iron in the form of wire is also effective, but the disadvantage of solubility in the electrolyte attaches to it in common with zinc.

For the production of arsenic trihydride from arsenites, although a certain degree of supertension appears to be essential (platinised platinum being inefficient), other influences are important: thus, smooth platinum is more efficient than copper which has a higher supertension, while with mercury electrodes it is impossible to reduce to the trihydride, although arsenates and arsenites are alike reduced to metallic arsenic. The lack of efficiency of a mercurye lectrode, in spite of its high supertension, is probably largely due to the fact that the metallic arsenic produced dissolves in the mercury and is thus protected from further reduction.

It is found that for each metal used as an electrode there is a particular limit to the smallness of the quantity of arsenic detectable.

The addition of oils to the electrolyte is without effect upon the course of the reaction when lead electrodes are used. The presence of foreign

metals, however, gives rise to serious errors, which may be rectified by the addition of lead acetate or zinc sulphate to the electrolyte, except when the foreign metal is mercury.

Platinum electrodes are quite unsuitable for use in alkaline solutions of arsenates and arsenites; when lead and zinc cathodes are used the smallest amount of arsenic detectable is about thirty times as great as in acid solution.

Detailed drawings and a description of the apparatus used are given.

E. W. Lewis.

294. Amberg, R. — *„Zur Theorie der Metallabscheidung aus stark bewegten Elektrolyten.“* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 853—855, 1904.

Es wird gezeigt, dass sich die Beobachtungen über die Elektrolyse mit rotierenden Elektroden vollständig erklären lassen durch die von Nernst gegebene und von Brunner experimentell gestützte Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Der Vorgang der Metallausscheidung zerfällt nach Brunner in drei Teile: 1. Die Diffusion des Metalls nach der Grenzfläche, 2. die chemische Reaktion, d. h. hier die Entladung der Metallionen, 3. der jedenfalls sehr schnell erfolgende Übergang aus der flüssigen in die feste Phase. Es kommt nun auf das Verhältnis der Geschwindigkeiten von 1 und 2 an. Ist 2 sehr langsam, so hat Rühren keinen Einfluss, hat 2 mittlere Werte, so wird das Rühren bis zu einer bestimmten Tourenzahl von Wirkung sein, darüber hinaus aber nicht mehr. Ist die Geschwindigkeit von 2 aber praktisch unendlich gross, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit um so grösser, je höher die Tourenzahl. Speziell an seinen Versuchen am Palladium zeigt der Verf. die Übereinstimmung mit der Theorie. Auch die Versuche von Sand, denen derselbe eine etwas andere Deutung gibt, werden auf diese Weise gut erklärt. Schliesslich wird noch auf den Einfluss des durch die Rotation erzeugten Druckes aufmerksam gemacht; derselbe veranlasst eine festere Struktur des ausgeschiedenen Metalles.

G. Just.

Photochemie einschl. Photographie.

295. Bach, A. — *„Zur Kenntnis der Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluss des Lichtes.“* Chem. Ber., 37, p. 3985—3987, 1904.

Der Verf. hält seine Beobachtung, dass Kohlensäure unter dem Einfluss des Lichtes reduziert wird, gegenüber den Bemerkungen von H. Euler (Chem. Ber., 37, p. 3411) aufrecht und klärt einige Missverständnisse bezüglich elektrolytischer Versuche dahin auf, dass er nur auf eine mögliche Identität zwischen den Vorgängen der Photolyse und der Elektrolyse der Kohlensäure hingewiesen habe.

R. Kremann.

296. Jorissen, W. P. und **Ringer,** W. E. — *„Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn H. Grüne und des Herrn K. A. Hofmann und W. Ducca über phosphoreszierendes Zinksulfid.“* Chem. Ber., 37, p. 3983—3985, 1904.

Die Verff. weisen darauf hin, dass nach ihren, wie L. E. O. de Vissers (Rec. trav. chim. Pay-Bas, 20, 435 [1901]; 22, 133 [1903]) Versuchen die Verhältnisse der Phosphoreszenzerscheinungen beim Zinksulfid völlig analog sind denen bei den Erdalkalisulfiden. Diese Sulfide leuchten in reinem Zustand nicht, es sind für die Phosphoreszenz auch hier gewisse Verunreinigungen (vor allem ein gewisser Gehalt an Alkalisalz) nötig.

R. Kremann.

297. Kauffmann, H. und **Beisswenger,** A. — *„Lösungsmittel und Fluoreszenz."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 350—354, 1904.

Fluoreszierende organische Amine besitzen die Eigenschaft, je nach der Natur des Lösungsmittels die Farbe der Fluoreszenz zu wechseln. Die mit Hilfe einer Quecksilberlampe durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass die Fluoreszenzfarbe des in dissoziierenden Lösungsmitteln gelösten Amins der Fluoreszenzfarbe der festen Substanz am nächsten kommt, dass also dissoziierende Lösungsmittel die Fluoreszenz nur wenig beeinflussen, und dass es vorzugsweise die assoziierenden Lösungsmittel sind, welche die zum Teil sehr gewaltigen Verschiebungen bedingen. Molekulargewichtsbestimmungen liessen erkennen, dass eine Assoziation der gelösten Amine nicht stattfindet; es liegt deshalb die Möglichkeit vor, dass der Fluoreszenzwechsel mit der dissoziierenden bezw. ionisierenden Kraft der Lösungsmittel im Zusammenhang stehe. In der Tat zeigt sich bis zu einem gewissen Grad ein paralleler Verlauf zwischen Fluoreszenzfarbe und Dielektrizitätskonstante, indessen ist die Natur des fluoreszierenden Stoffes sicher von ebenso grossem Einfluss wie diese Konstante. Zum Schlusse werden die Fachgenossen gebeten, bei etwaigen Versuchen über die dissoziierende Kraft der Lösungsmittel fluoreszierende Amine, z. B. Dimethylnaphteurhodin, zu Rate zu ziehen.

Stuttgart, Techn. Hochschule. (Eing. 14. Januar 1905.)

Autoreferat (H. Kauffmann).

298. Stark, J. — *„Versuche über die Entstehung des Banden- und Linienspektrums."* Gött. Nach., H. 3, p. 1—8, 1904.

Die vorliegende kurze Mitteilung gibt eine kurze Übersicht über die ausführlicher in den Annalen d. Physik beschriebenen Versuche (s. folg. Ref.) und gibt ausserdem einige ähnliche Versuche mit Wasserstoff und Stickstoff und mit Wasserdampf an. Hervorgehoben wird der experimentelle Nachweis, dass in der Tat der Träger des Bandenspektrums elektrisch neutral und der Träger des Linienspektrums elektrisch geladen ist, wie die Theorie es verlangt.

Bei der elektrischen Dissoziierung von Wasserdampf entstehen überwiegend positive Wasserstoffatomreste, während die Wiedervereinigung dieser Reste mit negativen Elektronen geringer ist als in reinem Wasserstoff, da die negativen Elektronen ein intensives Streben zeigen, sich an neutrale Wassermoleküle, die ja im Überschuss vorhanden sind, anzulagern. Es muss deshalb im betrachteten Falle ein besonders intensives Linienspektrum des Wasserstoffs auftreten, eine Folgerung, die der Verf. durch das Experiment bestätigt.

A. Becker.

299. Stark, J. — *„Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra."* Ann. d. Phys., Bd. 14, p. 506—538, 1904.

Der Verf. gibt in der vorliegenden Arbeit eine Theorie der Lichtemission, wie sie in ähnlicher Weise von Wiechert und Stokes für die Röntgenstrahlen vorgeschlagen wurde. Die Darlegungen, die sich zunächst nur auf das elektrische Leuchten im Glimmstrom und Lichtbogen und in vielen Fällen auf das Leuchten einer Flamme beziehen, knüpfen an unsere neuesten Kenntnisse vom Wesen der Elektrizität an, und sie führen zu Vorstellungen, die sich durch das Experiment gut bestätigen liessen. Es ist darnach anzunehmen, dass eine Lichtemission dadurch zustande kommt, dass ein rasch bewegtes elektrisches Elementarquantum während seiner Bewegung auf andere Teilchen stösst und dabei seine Richtung und die Grösse

seiner Geschwindigkeit ändert, und zwar wird die Ausstrahlung um so intensiver sein, je grösser die Geschwindigkeitsänderung, d. h. auch je grösser die ursprüngliche Geschwindigkeit der Quanten ist. Die Periode der Strahlung des stossenden Teilchens wird bedingt durch die Stossdauer unabhängig von der chemischen Natur des betreffenden Körpers. Da nun an den „Elektronionen" eines Körpers alle möglichen Stosszeiten vorkommen, so sendet der Körper alle möglichen Wellenlängen aus; die Gegenwart solcher „Ionen" in einem Körper bedingt also ein kontinuierliches Spektrum. Dieser Fall tritt ein bei Gasen in einer Flamme, im Glimmstrom und im Lichtbogen.

Wenn nach dem Vorausgehenden als Erreger des elektrischen Leuchtens der Gase der Stoss negativer Elektronionen aufzufassen ist, so wäre noch die Frage aufzuwerfen nach dem Träger des Linien- und Bandenspektrums. Durchfährt ein im obigen angenommenes negatives Elementarquantum ein neutrales Atom, so wird aus diesem ein negatives Elektron abgetrennt, und ein positives Restatom bleibt übrig. Bei der Abtrennung werden auch die im positiven Restatom verbleibenden Elektronen eine Erschütterung erfahren, sie nehmen kinetische Energie auf und strahlen diese dann wieder aus. So wird der positive Atomrest zu einem Träger einer elektromagnetischen Ausstrahlung, und es ist anzunehmen, dass diese Ausstrahlung das Linienspektrum des zugehörigen chemischen Elements liefert.

Bei dieser Ionisation des neutralen Atoms kann das fremde negative Elektron, das durch seinen Stoss die Ionisierung bewirkte, in der Nähe des positiven Restatoms zurückgehalten werden und unter periodischer Bewegung, allmählich sich annähernd, an dasselbe sich anlagern. Hierbei wird die beträchtliche potentielle Energie des freien Elektrons erst in kinetische Energie und schliesslich in elektromagnetische Strahlungsenergie verwandelt. Es ist anzunehmen, dass dieses System positives Restatom — negatives Elektron, das in der Umbildung zu einem neutralen Atom begriffen ist, der Träger des Bandenspektrums ist.

Aus diesen Vorstellungen folgt, dass jedes elementare Gas sowohl ein Banden- als ein Linienspektrum besitzen muss, eine Folgerung, die durch die Erfahrung ausreichend bestätigt ist. Je höher aber die mittlere Temperatur des Gases und je grösser die Geschwindigkeit des stossenden Elektrons ist, desto seltener wird der Fall eintreten, dass nach der Ionisierung positives Restatom und negatives Elektron beieinander bleiben und so das Trägersystem des Bandenspektrums bilden. Damit ist die Beobachtung im Einklang, dass das Bandenspektrum nur bei schwachen elektrischen Strömen deutlich auftritt, während bei starken elektrischen Entladungen die Intensität des Linienspektrums überwiegt.

Um seine Theorie und die aus derselben zu ziehenden Folgerungen durch einfache Versuche zu bestätigen, untersucht der Verf. eingehend die Spektren des Quecksilberdampfes, wo ja auch die Bedingungen ziemlich klar zu sein scheinen. Wird zwischen Quecksilberelektroden im Vakuum ein Lichtbogen erzeugt, so zeigt dieser in seiner ganzen Ausdehnung das Linienspektrum, weil infolge der grossen Stromstärke die mittlere Temperatur im Lichtbogen eine ziemlich hohe ist. Wird aber zwischen den Quecksilberelektroden ein schwacher Glimmstrom hergestellt, so bleibt in der positiven Lichtsäule die mittlere Temperatur unter 300°, und es ist das Bandenspektrum mit vorwiegender Intensität zu beobachten; in der negativen Glimmschicht bleibt dagegen eine hohe Temperatur bestehen, und es erscheint deshalb hier mit überwiegender Intensität das Linien-

spektrum. Weniger einfach dürften die Verhältnisse liegen, wenn chemische Prozesse in den Erscheinungen eine Rolle spielen. A. Becker.

300. Angström, Knut. — „*Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Ozons. — Die Ozonbänder des Sonnenspektrums und die Bedeutung derselben für die Ausstrahlung der Erde.*" Svenska Vet. Akad., Arch. f. Math., Astronomie u. Physik, Bd. 1, p. 347—353 u. 395—400.

Mittelst seines früher (Physical Review, III, 137, 1895) beschriebenen Spektrobolographen weist Verf. nach, dass das Ozon mehrere sehr kräftige Absorptionsbänder im Ultrarot besitzt, wovon die wichtigsten sind: ein scharf begrenztes Band um $\lambda = 3{,}8\ \mu$ und ein ausgedehntes intensives Band von $\lambda = 9{,}1$ bis $\lambda = 10{,}0\ \mu$. Mit demselben Apparat, der zu den Absorptionsmessungen am Ozon gedient hat, werden auch die entsprechenden Teile des Sonnenspektrums untersucht, und es wurde nachgewiesen, dass die starken Absorptionsbänder des Ozons sich im Sonnenspektrum wiederfinden. Es ist hauptsächlich die Strahlung von Wärmequellen niederer Temperatur, an der Ozon eine starke Absorption ausübt. Demgemäss besitzen die gefundenen Absorptionsbänder geringe Bedeutung für die Absorption der Sonnenstrahlung, dagegen haben sie einen grossen Einfluss auf die Ausstrahlung der Erde.

Upsala, Physikalisches Institut. (Eing. 9. Januar 1905.)

H. Euler.

Chemie.

301. Jaeger, F. W. — „*Beiträge zur Kristalldiagnose der Kobaltverbindungen mit komplexen Ionen.*" ZS. f. Kristallogr., Bd. 39, p. 541 bis 575, 1904.

Der Verf. gibt die kristallographische Beschreibung von etwa 45 Kobaltverbindungen.

Sie zeichnen sich fast alle durch einen grossen Flächenreichtum aus.

Bemerkenswert ist eine gewisse Parallelität zwischen der Leitfähigkeit und der Kristallform.

Luteo- und Roseo-Kobaltsalze besitzen eine ausgesprochen höhere Symmetrie, diese nimmt wie die Leitfähigkeit von der Luteo- (Roseo-) zu der Purpureo- (Xantho-) und Praseo-Reihe ab.

Erdmanns Salz und die kobaltisauren Salze sind auch kristallographisch zusammengehörig. Zwischen den Gliedern einer Gruppe zeigen sich auch manche geometrische Beziehungen in der Kristallform. d'Ans.

302. Paal, C. und **Voss**, F. — „*Über kolloidale Silbersalze.*" Chem. Ber., 37, p. 3862—3882, 1904.

Die Verff. berichten, dass man bei der Reduktion der Silbersalze der Protalbin- und Lysalbinsäure, Spaltungsprodukten der alkalischen Hydrolyse des Dialbumins, mittels Hydrazinhydrat, kolloidales Silberkarbonat, -phosphat, -sulfid, -chlorid, -bromid und -jodid erhalten könne, ebenso wie kolloidales Silberoxyd (vgl. Ref. No. 578, Bd. I), wenn man die Silbersalze obengenannter zwei Säuren vor der Reduktion statt mit Natronlauge mit den Alkalisalzen der entsprechenden Säuren versetzt. R. Kremann.

303 u. 304. Brühl, J. W. und **Schröder**, H. — „*Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudo-*

basen).“ I. Verhandl. d. naturhist.-medizin. Ver. in Heidelberg, 8, p. 119 bis 164, 1904; ZS. f. physik. Chem., 50, p. 1—42, 1904.

„*Physiko-chemische Untersuchungen der Kamphokarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze.*“ II. chem. Ber., 37, 3943—3958, 1904.

Die Natriumsalze der verschiedenen Kamphokarbonsäureester, Verbindungen vom Typus des Natrazetessigester, können sowohl in wässerigen, als auch in alkoholischen Lösungen gebildet werden, ferner aber auch in Äther, Benzol, Gasolin etc. und sie zeigen die merkwürdige Eigenschaft, in allen diesen, so differenten Solventien löslich zu sein. Nicht minder bemerkenswert ist, dass die in Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol — also in dissoziierenden Medien — gebildeten Salze in ihrem chemischen Verhalten, wie Brühl gefunden hat, sich von den innerhalb Äther, Benzol usw. — also in nicht dissoziierenden Medien — hergestellten Salzen ganz wesentlich unterscheiden. Eine bestimmte Erklärung dieser auffallenden Erscheinungen war bisher nicht möglich, es lagen nur Vermutungen vor, dass nämlich diese Natriumsalze in zwei konstitutiv abweichenden — desmotropen Formen existieren, welche, je nach dem Typus des Lösungsmittels, als Salze des ketoförmigen, oder des enolförmigen Esters zu betrachten wären:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CNa\cdot CO_2R\\ \cdot\\ C:O\end{array}\right. \qquad\qquad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\cdot CO_2R\\ \cdot\cdot\\ C\cdot O\cdot Na\end{array}\right.$$

ketoförmig in dissoziierenden Medien — enolförmig in assoziierenden Medien.

Eine Aufklärung dieses eigenartigen Gegenstandes war nur auf physikalischem Wege zu erwarten und ist denn so in der Tat auch erreicht worden. Nachdem in einer vorhergehenden Arbeit (s. dieses Centralbl., I, 745, 1894) die Kamphokarbonsäure, ihre Salze, Ester und Estersalze nach osmotischen und elektrochemischen Methoden, ferner auch in bezug auf die Selbstverseifung der Estersalze in wässeriger und alkoholischer Lösung geprüft worden waren, wurde jetzt eine umfassende spektrochemische Untersuchung der Bildungsweise der Natriumverbindungen der Kamphokarbonsäureester in alkoholischen Lösungen (Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol) vorgenommen, welche zu wichtigen Resultaten führte.

Die spektrochemische Prüfung der Salzlösungen geschah in der Weise, dass man diese rechnerisch als Mischungen der, ebenfalls optisch bestimmten, gelösten und der lösenden Substanz behandelte. Durch den Vergleich mit den Konstanten des homogen flüssigen Esters liess sich dann feststellen, ob eine Änderung der chemischen Struktur des Esters, resp. seines mit einem Wasserstoffatom vereinigten Radikals, durch den Lösungsvorgang stattgefunden hat oder nicht, und eventuell in welcher Art. Die Methode gründet sich auf frühere Arbeiten von Brühl, nach welchen die spektrochemischen Funktionen (Refraktion resp. Dispersion) des homogenen und des gelösten Körpers gleich sind oder nur unwesentlich abweichen, falls die chemische Konstitution unverändert bleibt, wogegen diese Funktionen durch stattfindende Enolisierung stark wachsen, durch Ketisierung oder Aldisierung aber abnehmen, so dass chemische Umlagerungen beim Lösungsvorgange leicht und vollkommen sicher zu erkennen sind.

Die Molrefraktion resp. -Dispersion der in alkoholischen Natriumalkoholaten aufgelösten Kamphokarbonsäureester ergab nun für alle Ester und alle Arten von Lösungsmitteln, alle Konzentrationen und alle Lichtarten, also ausnahmslos in jedem einzelnen Falle, viel höhere Werte für

den betreffenden Ester im gelösten als im homogenen, ungelösten Zustande. Damit war die Frage nach der chemischen Konstitution der Natriumestersalze ohne weiteres erledigt und experimentell endgültig entschieden: *dass die Ester der Kamphokarbonsäure, welche im homogenen Zustande ketoförmig sind, bei der Salzbildung eine Enolisation erfahren und die Estersalze somit Enolverbindungen sind:*

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \cdot C : O(OR) \\ C : O \end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C \cdot C : O(OR) \\ C \cdot O \cdot Na. \end{array}\right.$$

Es ist also gleichgültig, ob solche Estersalze in methyl-, äthyl- oder amylalkoholischer Lösung gebildet werden, allemal findet eine totale und molekulare Enolverbindung der Salze statt. — Neben dieser chemischen, konstitutiven Umwandlung finden aber noch sekundäre, physikalische Vorgänge statt, welche den spezifischen Einflüssen der Natur und der Konzentration der Lösungsmittel entspringen.

Es ergab sich nämlich, dass die optischen Differenzen zwischen dem gelösten und dem homogenen Ester, also zwischen Salzradikal und Esterradikal, in den *konzentriertesten* Lösungen praktisch gleich sind bei sämtlichen drei Alkoholen. Bei *hohen Konzentrationen* ist also der Einfluss aller dieser Medien entwedor gleich, oder überhaupt unmerklich. Des weiteren zeigte sich die wichtige Erscheinung, dass in *amylalkoholischen* Lösungen die Differenzen nahezu ganz von der Konzentration unabhängig sind. Durchaus anders verhalten sich aber die methylalkoholischen Lösungen, und auch die äthylalkoholischen. Bei den methylalkoholischen Lösungen sind die Differenzen nichts weniger als konstant, sondern von der Konzentration in hohem Masse abhängig, in äthylalkoholischen Lösungen finden solche Konzentrationseinflüsse ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade statt.

Aus diesen Tatsachen folgt *erstens*, dass die Radikale der gelösten Ester (Salzradikale) sich bei *hoher Konzentration* in allen Medien in gleichartigem physikalischen und chemischen Zustande befinden, *zweitens*, dass der Amylalkohol mangels jeglichen Konzentrationseinflusses eine als Lösungsmittel prinzipiell andere Rolle spielt wie der Methyl- und Äthylalkohol, und *drittens*, dass die Salzradikale in *verdünnten* methyl- und äthylalkoholischen Lösungen sich in irgend einem Zustande befinden, der grundverschieden von dem Zustande dieser Salzradikale in gleichartigen, aber hoch konzentrierten, und in amylalkoholischen Lösungen jeden Verdünnungsgrades ist.

Die hier vorliegenden Natriumsalze sind nun Salze sehr schwacher Säuren, nämlich der als sogen. Pseudosäuren fungierenden Ester der Kamphokarbonsäure. Es war daher interessant zu untersuchen, wie sich die Natriumsalze anderer sehr schwacher Säuren verhalten, und aus den spektrochemischen Eigenschaften solcher Salze die optischen Funktionen des *Salzmetalls* zu ermitteln, wie aus den Eigenschaften der Estersalzlösungen die Funktionen des *Salzradikals* erschlossen worden waren. Als derartige sehr schwache Säuren können die Alkohole aufgefasst werden, deren Salze die Alkoholate sind. Da die Alkoholradikale durch diese Salzbildung keinerlei chemische, konstitutive Umlagerung erfahren, ihre optischen Funktionen somit unverändert bleiben und bekannt sind, lassen sich die Funktionen des Natriums in den Alkoholnatriumsalzen — den Alkoholaten — ermitteln, also die Funktionen des nämlichen Metalls, welches auch den anderen Bestandteil der untersuchten Estersalze ausmacht.

Die spektrochemische Bestimmung der Funktionen des Natriumatoms in den Alkoholaten ergab nun zunächst wieder bei den konzentriertesten Lösungen praktisch identische Konstanten für gleiche Lichtstrahlen in allen Fällen. Unter solchen Umständen zeigt also das Natrium dieselben Funktionen, ob es in Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol gelöst ist. Dann findet auch hier wieder insofern ein analoges Verhalten des Methyl- und Äthylalkohols und eine Sonderstellung des Amylalkohols statt, als die Konstanten des Natriums mit wachsender Konzentration für amylalkoholische Lösungen abnehmen, für methyl- und äthyl-alkoholische aber grösser werden. Ferner sind in methyl- und äthyl-alkoholischen Lösungen die Konstanten des Natriumatoms nicht allein in den konzentriertesten Lösungen gleich, sondern auch sehr annähernd in den verdünntesten Lösungen, während dagegen die Konstanten aus der verdünnten amylalkoholischen Lösung völlig verschieden sind.

Es werden hiernach in den Salzen schwacher Säuren (Pseudosäuren und Alkohole) die Salzradikale und das Salzmetall durch die Medialenergien der Lösungsmittel in analoger Weise beeinflusst. Also wird das Natrium wie in den Alkoholaten, so auch in den Kamphokarbonsäure-„Esteraten", wo es chemisch, in derselben Weise — an Sauerstoff — gebunden ist, annähernd gleiche, von der Natur und Konzentration der Lösungsmittel entsprechend abhängige physikalische Funktionen besitzen.

Die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinungen, dass nämlich die Funktionen der Radikale und die des Metalls der untersuchten Estersalze und Alkoholate in konzentrierten Lösungen von der Natur des Mediums unabhängig, in verdünnten Lösungen dagegen sehr abhängig sind, und dass der Amylalkohol sich von dem Methyl- und Äthylalkohol prinzipiell unterscheidet, ergibt sich am einfachsten durch die Annahme einer spezifischen elektrochemischen Rolle der genannten Alkohole. Es ist ja bekannt, dass der Methylalkohol ein stark aggregatspaltendes und vielfach auch ionisierendes Mittel darstellt, und dass auch der Äthylalkohol noch ausgesprochene dissoziierende Kraft besitzt, während bei den Homologen diese Eigenschaft mit wachsendem Molgewicht rasch abnimmt.

In der Tat ergab sich sowohl auf osmotischem, als auch auf elektrolytischem Wege, dass das Natriumsalz des kamphokarbonsauren Methyls durch Lösung in Methylalkohol ionisiert wird. Von dem Salz des Äthylesters, gelöst in Äthylalkohol, darf man ähnliches annehmen, während das Salz des Amylesters durch Amylalkohol kaum merklich ionisiert werden kann. Da nun die Ionenbildung nicht nur von der spezifischen Natur des Mediums, sondern auch von der Verdünnung bedingt wird, so ist es selbstverständlich, dass die Funktionen der Salzbestandteile (Radikal und Metall) bei hoher Konzentration von der Art des Lösungsmittels unabhängig sind. In verdünnten Lösungen dagegen kommen die spezifischen Medialenergien, insbesondere etwaige dissoziierende Kräfte, zur Geltung, und Methyl- und Äthylalkohol verhalten sich daher unter solchen Umständen analog, aber grundsätzlich verschieden von dem Amylalkohol.

Wenn diese Erklärung zutrifft, so muss sie, wie ersichtlich, nicht nur für die Natriumsalze der Kamphokarbonsäureester, sondern auch für die Natriumalkoholate gelten. Dies ist denn auch wirklich der Fall, wie das seither von S. Tijmstra (ZS. f. physik. Chem., 49, 345, 1904) untersuchte elektrische Leitvermögen der homologen Natriumalkoholate bestätigt hat.

Eine weitere Prüfung ergab, dass wässerige Lösungen von Natrium sich optisch ganz so verhalten wie methyl- und äthylalkoholische, aber

völlig anders wie amylalkoholische — was zu erwarten war, da ja wässerige Lösungen entsprechend dem Verdünnungsgrade ionisiert werden, wodurch also weiter bestätigt wurde, dass der Ionisationsgrad einer Lösung optisch wie elektrolytisch zum Ausdrucke kommt.

Durch die vorstehenden Untersuchungen sind auch gewisse singuläre Eigenschaften der Kamphokarbonsäure und ihrer Verbindungen, namentlich auch das merkwürdige chemische Verhalten der Estersalze aufgeklärt worden. Zunächst hat sich ergeben, dass nicht nur die in assoziierenden Medien (Benzol, Gasolin, Äther) gebildeten Estersalze, sondern auch die in dissoziierenden Lösungsmitteln (Methyl- und Äthylalkohol) entstehenden enolförmige Sauerstoffsalze und keine ketoförmigen Kohlenstoffsalze sind. Da der Amylalkohol ebenso wie Benzol, Gasolin und Äther ein assoziierendes Medium ist und die chemische Konstitution der Estersalze auch in Amylalkohol, wie in Methyl- und Äthylalkohol, eine enolförmige ist, so wird dadurch auch die Enolform der in Benzol, Gasolin und Äther gebildeten Estersalze bestätigt.

Die verschiedene Reaktionsfähigkeit der in dissoziierenden und der in assoziierenden Medien gebildeten Estersalze rührt also nicht von einer verschiedenen chemischen Konstitution — desmotropen Isomerie — dieser in beiderlei Lösungsmitteln entstehenden Estersalze her. Die verschiedene Reaktionsfähigkeit hat eine ganz andere Ursache, nämlich, wie die osmotischen und elektrochemischen Versuche zeigten, das ungleiche Molgewicht und den ungleichen Ionisationszustand der Salze. In dissoziierenden Medien gebildet, sind dieselben monomolar und weitgehend ionisiert, in assoziierenden Medien dagegen tri- oder tetramolar und nicht ionisiert. Die einfachen und elektrolytisch gespaltenen Estersalze sind die chemisch aktiveren, reaktionsfähigeren, die komplexen und nicht ionisierten Salze dagegen die chemisch trägeren.

Ebenso wie die Natriumestersalze der Kamphokarbonsäure verhält sich auch diese Säure selbst und ihre Salze. Auch hier gibt es einfache und komplexe, ionisierte und nicht ionisierte Mole, je nachdem das Lösungsmittel ein dissoziierendes oder ein assoziierendes ist. Alle die monomolaren, und auch mehr oder minder ionisierten Formen sind chemisch weit reaktionsfähiger als die komplexen und nicht ionisierten Formen.

Heidelberg, Universität (Eing. 24. Dez. 1904).

Autoreferat (J. W. Brühl).

305. Naumann, A. — „*Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen.*“ Chem. Ber., 37, p. 4328—4341, 1904.

Der Verf. berichtet in Fortsetzung seiner früheren Versuche (vgl. Ref. No. 197, Bd. II) über die Reaktionen von Kupro-, Kupri-, Merkuro-, Ferri-, Kobalto-, Merkuri-, Stanno- und Zinkchlorid, Wismuth- und Antimontrichlorid, ferner Kupribromid, Kadmiumbromid- und -jodid, sowie von Silbernitrat in Azetonlösung. Meist hat man es mit vollständig verlaufenden Reaktionen zu tun, die teilweise zu anders zusammengesetzten Reaktionsprodukten führen, als sie bei den Reaktionen in wässeriger Lösung entstehen.

R. Kremann.

306. Donau, J. — „*Über die Färbung der Boraxperle durch kolloidal gelöste Edelmetalle.*“ Monatsh. f. Chemie, 25. p. 913—918, 1904.

Der Verf. berichtet über seine Beobachtung, dass Salze von Edelmetallen in der Boraxperle zu kolloidalem Metall reduziert, mit charakteristischer Farbe gelöst werden.

So färben Goldsalze die Perle rubinrot, Silber gelb. Von den Metallen der Platingruppe färben Platin rehbraun, mit Trübung im auffallenden Licht. Iridium und Osmium geben ähnliche Färbungen, jedoch ohne Trübung im auffallenden Licht. Palladium und Ruthenium färben die Perle schwarz, während Rhodium eine im auffallenden Licht schiefergrau erscheinende braune Perle gibt.

Diese Perlenreaktionen übertreffen die bisher bekannten makroskopischen Reaktionen bei weitem an Empfindlichkeit.

R. Kremann.

Varia.

307. Erdmann, E. — *„Erzeugung hoher Vakua für chemische und physikalische Zwecke."* ZS. f. angew. Chem., 19, p. 620—623, 1904.

Der vom Verf. erdachte Apparat besteht aus Destillationskolben und einer Vorlage, die in Verbindung mit einem kleinen Glaskölbchen steht. Der ganze Apparat wird mit reiner Kohlensäure gefüllt und das Glaskölbchen in flüssige Luft eingetaucht. Durch die bei der Temperatur der flüssigen Luft ausserordentlich geringe Tension des Kohlendioxyds sinkt der Druck binnen einer Minute auf 0,2 bis 0,3 mm. Der niedrigste Druck. den Verf. auf diese Weise bei Verwendung von Kautschukschläuchen und Stopfen erhielt, betrug 0,026 mm. Wandte er dagegen reine Glasverbindungen an, so konnte er mit Leichtigkeit ein Kathodenlichtvakuum. d. h. ein Vakuum von $^1/_{1000}$ oder wenigen Tausendstel Millimetern herstellen.

W. Moldenhauer.

308. Bronn, J. — *„Über die beim Schmelzen von Glas mittelst Elektrizität und beim Heizen mit kleinstückigen Leitern (Kryptol) gemachten Erfahrungen."* Elektrochem. ZS., 11, p. 167—173, 1904.

Verf. berichtet über seine im Anschluss an die Arbeiten von Becker und Voelker ausgeführten Versuche über Schmelzen von Glas mittelst Elektrizität; die Ofenkonstruktion und -Schaltung wird durch eine Anzahl Skizzen veranschaulicht.

Eine besondere Schwierigkeit lag darin, dass eine Färbung des Glases sich nicht durch die Zusammensetzung der zum Schmelzen kommenden Glasmasse vorausbestimmen liess, indem der von den Elektroden stammende Kohlenstaub im Glase Missfärbungen hervorrief. Es gelang nicht, diese Schwierigkeit vollständig zu beheben, weder durch Zusatz von Oxydationsmitteln (Salpeter) zum Schmelzflusse, noch durch Bestreichen der Kohlenenden mit einer Aufschlämmung von Asbest und Wasserglas. Stärkere Kohlen geben unter sonst gleichen Bedingungen viel weniger Abfall als schwächere, graphitierte weniger als gewöhnliche. Versuche, statt Kohlen gekühlte Metallröhren zu verwenden, schlugen fehl. Am besten bewährte sich noch ein Lichtbogen zwischen Dochtkohle. Die Schmelzung selbst besteht aus einer kombinierten Lichtbogen- und Widerstanderhitzung. Von den Elektroden gehen zur Glasoberfläche Funken über, die in der Schmelzmasse durch eine besonders hell leuchtende Glasschichte verbunden sind, die den Stromweg markiert. Auf regelmässigen Zu- und Abfluss der Schmelze ist besonderes Gewicht zu legen.

E. Abel.

309. Thorpe, T. E. — *„A Simple Thermostat for Use in Connection with the Refractometric Examination of Oils and Fats."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 257—259, 1904.

The apparatus, which has been in use for some years at the Government Laboratory, London, consists essentially of a vessel, for generating steam or other appropriate vapour, containing a coil through which the current of water flows and is heated before it passes through the refractometer or other instrument by which the observations at a given constant temperature are to be made. E. W. Lewis.

310. Thorpe, T. E. — *„The Interdependence of the Physical and Chemical Criteria in the Analysis of Butter-fat.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 248—256, 1904.

A large number of samples of butter, obtained from various parts of the British Isles were examined as regards their Reichert-Wollny number, their relative density, saponification value, and refractometric value, and the chief results are tabulated and compared, and their interdependence exhibited by means of curves. E. W. Lewis.

Bücherbesprechungen.

311. Besson, P. — *„Das Radium und die Radioaktivität.“* Mit einem Vorwort von Dr. A. D'Arsonval. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. W. v. **Rüdiger.** Mit einem Vorwort von Dr. A. Exner. VIII u. 115 S. Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1905. Mk. 3,60. geb. Mk. 4,20.

Dem grossen Interesse, das die gebildete Welt der Radioaktivität der Materie entgegen bringt, suchen neuerdings verschiedene Bücher gerecht zu werden. Auch diese kleine Schrift setzt sich die Aufgåbe, die Leser über die wesentlichsten jener erst seit kurzem bekannten Erscheinungen auf dem Laufenden zu halten.

Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung wird zunächst die Entdeckung des Poloniums, Radiums und Aktiniums ausführlicher geschildert. Daran schliessen sich Untersuchungen über die Natur der Strahlungen und die Beschreibung der physikalischen und chemischen Wirkungen der Becquerelstrahlen. Im folgenden Kapitel werden die physiologischen und therapeutischen Wirkungen der Radiumstrahlungen und in den weiteren die induzierte Radioaktivität und die Änderungen der Aktivität der Radiumsalze behandelt. Den Schluss des Büchleins bilden Hypothesen über die Natur und über die Ursachen der Erscheinungen und allgemeine Betrachtungen.

Das Kapitel über die physiologischen und therapeutischen Wirkungen des Radiums umfasst einen grösseren Teil des Buches, so dass sich der Leser auch in dieser Hinsicht genügend zu unterrichten vermag. Gewinnt die Darstellung dadurch auch in erster Linie für den Arzt an Interesse, so wird doch sicher auch vielen Chemikern und Physikern dieses Werkchen Besson's, der als Direktor der Société centrale de Produits chimiques die Entwickelung der Radiumstudien von Tag zu Tag verfolgt hat, recht willkommen sein. Rudolphi.

312. Moissan, H. — *„The Electric Furnace.“* English Edition, translated by Dr. A. J. de Mouilpied, pp. 307. Edward Arnold, London, 1904. Price 10/6 net.

Some weeks ago we had occasion, in reviewing the new American edition of Moissan's famous work, to mention that Mr. Arnold would shortly publish an English edition, and this is the work now before us. We regret to say that Dr. de Mouilpied's translation suffers from much the same faults as that by Dr. Lenher; he also has adhered far too slavishly

to the original, and the result is that his style is crabbed and his sequence of tenses often hopelessly mixed. In other respects the book is all that can be desired. The type is of a size and clearness to make the jaded reader's heart feel glad; one seldom comes across a scientific book so admirably printed. A new chapter, dealing with recent researches on carbides, silicides, and borides has been specially written for this English editions and, happily, an index has also been added. It is an exceeding great pity that the translation should not have been done as perfectly as one very reasonably expects in an important book of this kind, especially as we have had to wait seven years for its appearance. F. S. Spiers.

313. Ostwald, W. — *„Die Schule der Chemie. Erste Einführung in die Chemie für jedermann."* Teil II. VIII u. 292 pp. Braunschweig. Fr. Vieweg & Sohn, 1904. M. 7,20, geb. in Leinw. 8,—.

Dieser zweite Teil enthält die Chemie der wichtigsten Elemente und Verbindungen. Abweichend von dem gewöhnlichen Lehrgang, wo die Gasvolumgesetze die Leiter bilden, um in die Stöchiometrie einzudringen, benutzt der Verf. die Erscheinungen der Neutralisation der Säuren und Basen, da diese experimentell leicht auszuführen und einfacher zu übersehen sind. Im einzelnen gestaltet sich nun der Lehrgang wie folgt: Zunächst wird ein Element und zwar das Chlor mit seinen Eigenschaften beschrieben, hierauf folgt das Kapitel über Säuren und Basen, woran sich die chemischen Elemente, Verbindungsgewichte, multiple Proportionen, Atomhypothese und jetzt erst die Gasvolumgesetze anschliessen. Darauf folgen Kapitel über Elektrolyse, Säuren, Salze, den Schluss bildet die Beschreibung der einzelnen Elemente mit ihren Verbindungen.

Das Buch von Ostwald hat sich schnell Bahn gebrochen — schwedische, englische, russische und holländische Übersetzungen sind bereits in Druckberichten erschienen — und haben überall eine sehr günstige Besprechung erfahren, nur der Referent hat seine Bedenken gegen die Form nicht zu unterdrücken vermocht und diese Bedenken haben sich beim Durchlesen des II. Bandes nur verstärkt. Die kurz aufeinanderfolgenden Fragen und Antworten wirken, wenigstens auf den Referenten, eintönig. Es ist sicherlich kein Zufall, dass alle im Anfang des vorigen Jahrhunderts geschriebenen zahlreichen Lehrbücher, bei denen ebenfalls die Form von Frage und Antwort gewählt war — sogar Kant hat ein solches geschrieben — verschwunden sind. und diese damals gebräuchliche Form nicht in den neuen Lehrbüchern beibehalten worden ist.

Ob Ostwalds Schule der Chemie diese Darstellungsform wieder zu Ehren bringen wird, scheint dem Referenten zweifelhaft. Trotzdem enthält das Buch soviel neue anregende Gesichtspunkte und Gedanken, dass das Studium desselben sowohl dem Lehrer als auch dem Schüler warm empfohlen werden kann. G. C. Schmidt.

314. Guttmann, Leo F. — *„Prozenttabellen für die Elementaranalyse."* VII. u. 43 S. Braunschweig 1904. Vieweg u. Sohn. Pr.: geb. 2,40 Mk.

Die Tabellen ermöglichen ein rasches Auffinden des Prozentgehaltes von Kohlenstoff und Wasserstoff aus den bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultaten. Nach Angabe des Verfs. ist die Berechnung mit der allergrössten Sorgfalt durchgeführt und ebenso die Korrektur kontrolliert worden, so dass die Tabellen absolut verlässlich sind. An einigen Beispielen wird der Gebrauch der Tabellen erläutert. Ferner ist eine Tabelle über die spezifischen Gewichte des Stickstoffs angefügt. A. Kolb.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. März 1905. No. 6.

Physik.

315. Bose, E. — *„Anwendung des Radiums zur Prüfung des Strahlungs gesetzes für niedrige Temperaturen."* Physik. ZS., 6, p. 5, 1905.

Eine in einem möglichst vollkommenen Vakuum aufgehängte dickwandige Platinkugel, die bei guter Platinierung für tiefe Temperaturen einen sehr nahe absolut schwarzen Körper darstellt, gibt ihre Wärme nur durch Strahlung an die Umgebung ab. Denkt man sich im Innern der Kugel eine gewisse Menge Radiumsalz untergebracht, so wird die Kugel stets etwas wärmer sein als die Umgebung. Aus den Strahlungsgesetzen folgt, dass die Konvergenztemperaturen der Kugel mit abnehmenden Werten der Aussentemperatur gegen einen bestimmten Grenzwert konvergieren. Es lassen sich schon mit verhältnismässig geringen Radiummengen Verhältnisse schaffen, bei denen die Kugel sich durch Strahlung allein nicht unter eine Temperatur von hundert oder mehr Grad absoluter Zählung abzukühlen vermag, selbst wenn die Umgebung auf der Temperatur des absoluten Nullpunktes gehalten würde. Es wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass man die Messung solcher Konvergenztemperaturen zunächst zur Prüfung des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes bei niedrigen Temperaturen benutzen kann, und weiterhin zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit sehr verdünnter Gase. Untersuchungen über diesen letzten Punkt namentlich wären von grossem Interesse.

Göttingen, Universität. (Eing. 30. Januar 1905.) Autoreferat.

316. Rutherford, E. and **Barnes,** H. T. — *„The Heating Effect of the γ Rays from Radium."* Nature, 71, p. 151—152, 1904.

It is known that the heating effect of radium when surrounded by an envelope of sufficient thickness to absorb both the α and β rays is about 100 gram calories per hour per gram. Paschen (Physik. ZS., Sept., 1904) found that if the radium was surrounded by a sufficient amount of lead to absorb completely the γ rays, the heating effect was increased 2,26 times. The authors attempted to verify this result using their differential air calorimeter (Phil. Mag., Febr., 1904) to measure the heat evolved. Two sets of experiments were carried out, in one of which the radium (23,7 mgr) was suspended within a lead cylinder 3 cm in diameter and 3 cm high and in the other within an aluminium cylinder of the same dimensions. Although the lead cylinder absorbed more than half the γ rays and the aluminium absorbed only a few per cent, no difference in heating effect could be detected in the two experiments. The authors conclude that the γ rays do not supply more than a small percentage of the total heating effect of radium. T. S. Moore.

317. Cooke, W. T. — *„Note on Radio-activity."* Nature, 71, p. 176, 1904.

In the course of some experiments on the chemical behaviour of the β and γ rays from radium (Ramsey and Cooke, Nature, Aug., 1904) solutions were obtained containing a radio-active substance which could sometimes be removed from the solution by the formation in it of a suitable

precipitate. Sometimes when such a solution containing ammonium salts, and in which several precipitations had already taken place, was evaporated to dryness on the lid of a porcelain crucible, the residue was found to be capable of lessening the rate of leak of the electroscope i. e. it behaved in the opposite way to on active substance. The natural leak of the electroscope taken immediately after such an experiment was found to be the same as before. The electroscope was always negatively charged.

T. S. Moore.

318. Vicentini, G. und **Levi Da Zara,** M. — *„Studio sulla radioattività dei prodotti delle sorgenti termali Euganee."* (Studium über die Radioaktivität der Produkte der Euganeischen Thermalquellen) Atti del R. Ist. Veneto di Sc. Lett. ed Arti, 64, II, p. 95—110, 1904.

In einer früheren vorläufigen Mitteilung (Phys.-chem. Centrbl., I, p. 473) hat Vicentini einige Versuche über diesen Gegenstand besprochen: die Versuche sind jetzt vervollständigt und werden in ausgedehnter Weise beschrieben. Die Verff. haben eine Menge von festen Materialien der verschiedenen euganeischen Thermalquellen untersucht. Alle diese Materialien sind radioaktiv; im allgemeinen zeigen die Wassersedimente eine grössere Radioaktivität als das Fango. Aus den Abklingungskurven der in der Nähe der Thermalquellen von Abano, Battaglia und Montegrotto in 20 Meter langen Kupferdrähten induzierten Radioaktivität könnte man nur annähernd schliessen, dass es sich um Radium handelt. Die Aktivierungszahlen sind ziemlich hoch; sie erreichen den maximalen Wert 91 bei Montegrotto.

Padua, Phys. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

319. Knott, C. G. — *„Effect of Transverse Magnetization on the Resistance of Nickel at High Temperatures."* Proc. Roy. Soc. Edin., 25, p. 292—294, 1904.

The author has previously shown that the effect of transverse magnetization on the resistance of nickel wire was inappreciable in fields below 500 C. G. S. units, while, with longitudinal magnetization, the effect was easily measured in fields below 20 units.

The effect of transverse magnetization has been measured by using a flat coil, wound between glass plates, and inserting it between the poles of a powerful electro-magnet. By means of a heating-coil the nickel could be heated to any temperature up to 400° C.

In a field of 3800 units, there is a marked minimum at 290° C. an abrupt maximum at 320° C., and at 350° C. the change of resistance falls to zero. W. W. Taylor.

320. Russel, J. — *„Note on the Molecular condition of Nickel (and Iron) demagnetised by decreasing Reversals."* Proc. Roy. Soc. Edin., 25, p. 309—310, 1904.

The author now shows that when nickel (as iron) is demagnetised by decreasing reversals of a directional force, it develops an induction component at right angles to the subsequent magnetising force, when the angle between these two forces is other than 0° and 90°.

This component, after reaching a maximum, tends to disappear as saturation values are reached. W. W. Taylor.

321. Müller, J. W. — *„Zur Passivität der Metalle."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 577—585, 1904.

Von den beiden Haupthypothesen über das passive Verhalten gewisser Metalle, ist der von Hittorf, Berzelius und Schönbein vertretenen, die einen Zwangszustand der Moleküle zur Erklärung heranzieht, der Vorzug zu geben. Die Annahme Faradays hingegen, dass das Auftreten nicht metallischer Schichten, Superoxyd-, Oxyd- oder Gasschichten, die Ursache der Passivitätserscheinung ist, kann mit der Elektronenvorstellung nicht in Einklang gebracht werden und erscheint daher unwahrscheinlich.

An einer Lösungsanode erhält man keine Oxydationswirkung, während eine solche eintritt, wenn wir es mit einer unangreifbaren oder, was auf das gleiche herauskommt, mit höherer Wertigkeit in Lösung gehenden Elektrode zu tun haben: kurz passiv ist ein Metall, wenn es als Elektrode positive Elektronen in Lösung sendet. Nimmt man jedoch eine nicht metallische (Oxyd-)Schicht an, so müsste an einer Lösungselektrode Oxydationswirkung stattfinden. Es müsste dann beim Eisen bei bestimmter Stromdichte Oxydation und damit Passivität eintreten. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn bei gleicher Stromdichte kann man passives oder aktives Metall erhalten. Auch zeigte der Versuch, dass ein in Lösung gehendes Metall selbst bei hohen Stromdichten keine positiven Elektronen in Lösung sendet.

Aus dieser Theorie folgt nun, dass alle Metalle, die mehrwertig auftreten können, das Phänomen der Passivität, darunter verstehen wir ein verschiedenwertig in Lösung gehendes Metall, zeigen müssen. Die Passivierung ist abhängig von der Natur des Anions des Elektrolyten.

Da die Passivität ein ziemlich labiler Zustand ist, werden chemisch stark wirkende Anionen wie Cl′, Br′ schwach passive Metalle wie Eisen und Blei aktivieren, während die mehr stabile Passivität des Chroms auch in Salzsäure bestehen bleibt.

Dass der anodischen Passivierung eine kathodische Aktivierung entspricht, ist nach der Elektronentheorie leicht verständlich. An der Kathode häufen sich negative Elektronen an, das Metall setzt sich einer Abspaltung negativer Elektronen entgegen, wird also niederwertiger, also aktiv.

An der Anode ist hingegen die Neigung zur Abdissoziation negativer Elektronen, also zur Bildung eines passiven Zustandes gegeben.

Nach der Auffassung des Verf. lassen sich auch die Versuche von Ruer über die Auflösung von Platin durch Wechselstrom (ZS. f. physik. Chem., Bd. 34, p. 81, 1900) folgendermassen, einfacher als es Ruer selbst getan hatte, erklären: Das Platin wird durch den negativen Stromstoss aktiviert (und zwar niedrig, zweiwertig), während es sich beim positiven Stromstoss im ersten Moment auflöst, um dann wieder passiviert (hoch, vierwertig) zu werden. Durch diese Wechselwirkung tritt geringe Auflösung ein, die bei Anwendung aktivierender Anionen (Cl′) höhere Werte annimmt. Durch Überlagerung eines Gleichstromes wird die passivierende Kraft des positiven Stromstosses aufgehoben und Platin geht in Lösung.

In Analogie mit der Sechswertigkeit des Chroms im passiven Zustande ist auch anzunehmen, dass das passive Eisen sechswertiges Metall vorstellt.

Die Phänomene bei der direkten Passivierung durch starke Salpetersäure (sp. G. 1 · 3), die Pulsationen usw. sind möglicherweise auf die Bildung von Lokalelementen zurückzuführen. R. Kremann.

322. Iklé, Max. — *„Über die Bezeichnungsweise der Empfindlichkeit eines Galvanometers."* Physikal. ZS., **6**, p. 43—44, 1905.

Die Empfindlichkeit eines Galvanometers wird meist in der Weise ausgedrückt, dass man unter Nennung des Skalenabstandes und des Widerstandes angibt, welchem Bruchteil eines Ampère bezw. eines Coulomb (in negativen Potenzen von 10 ausgedrückt) ein Ausschlag von 1 mm entspricht.

Vor etwa 5 Jahren (Ann. d. Phys. [4], 2, p. 84—95, 1900) haben die Herren H. du Bois und H. Rubens in Übereinstimmung mit den Herren W. E. Ayrton, T. Mather und W. E. Sumpner folgende Bezeichnungsweise für die Galvanometerempfindlichkeit vorgeschlagen:

Die Stromempfindlichkeit S_s ist die dauernde Ablenkung in Skalenteilen pro Mikroampère, wenn der Skalenabstand 1000 Teile, die (volle ∾) Periode 10 Sek. beträgt.

Die ballistische Empfindlichkeit S_b ist der Ausschlag in Skalenteilen pro Mikrocoulomb, wenn der Skalenaastand 1000 Teile, die (volle ∾) Periode 10 Sek. beträgt.

Der Widerstand R der Spulen wird eliminiert durch die Einführung der normalen Empfindlichkeit $\mathfrak{S}$ eines Galvanometers vom Gesamtwiderstand 1 Ohm, definiert durch die Gleichungen

$$\mathfrak{S}_s = \frac{S_s}{\sqrt{R}} \quad \text{und} \quad \mathfrak{S}_b = \frac{S_b}{\sqrt{R}}.$$

Diese Bezeichnungsweise hat den Vorteil, logischer zu sein. Sie gibt nämlich die grössere Empfindlichkeit durch die grössere Zahl an. Ausserdem hat sie den Vorzug, der Bezeichnungsweise für andere Empfindlichkeiten (Wage usw.) analog zu sein.

Die jetzt gewöhnlich als Galvanometerempfindlichkeit angeführte Grösse, also

$$\frac{1}{S} \cdot 10^{-6},$$

dürfte richtiger als „Skalenwert" oder „Konstante" des Instruments bezeichnet werden.

Es scheint daher eine allgemeine Annahme des du Bois-Rubensschen Vorschlages empfehlenswert.

(Eing. 24. Januar 1905.) Autoreferat.

Stöchiometrie.

323. Bose, E. — „*Über eine verallgemeinerte Auffassung einer Formel der kinetischen Gastheorie.*" Ann. d. Physik, Bd. 16, p. 155—159, 1905.

Es ist in neuester Zeit durch die Erscheinungen der Radioaktivität und ihre Deutung die Auffassung nahegelegt worden, dass den Atomen als solchen noch ein gewisser Energieinhalt zukommen kann. Es erhebt sich daher die Frage, ob ein solcher Energieinhalt mit der kinetischen Gastheorie vereinbar ist und unter welchen Bedingungen? Es wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass der Annahme einer Atomenergie von beliebiger Grösse von seiten der kinetischen Theorie nichts im Wege steht, dass vielmehr die einzige Bedingung, welche für die Atomenergie angenommen werden muss, durchaus im Einklang steht mit dem, was man zahlenmässig über die Atomenergie bei den radioaktiven Substanzen in Erfahrung gebracht hat. Diese Bedingung ist nämlich, dass die Atomenergien unabhängig von der Temperatur sind.

Die Folgerung der kinetischen Theorie, dass ein Gas nur dann als Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen den Wert 1,666 haben kann,

wenn es einatomig ist, werden wir dahin einschränken müssen, dass ausserdem noch erforderlich ist, dass die Atomenergie des Gases nicht mit der Temperatur variiert. Fasst man die Atomenergien mit der übrigen intramolekularen Energie zusammen in einen Begriff der „inneren Energie des Moleküls" und trägt diese innere Energie des Moleküls als Ordinate auf, die Energie der fortschreitenden Bewegung dagegen als Abszisse (beide etwa auf die Masseneinheit bezogen), so erhält man eine sehr einfache Darstellung der Energieverhältnisse durch sogenannte β-Kurven (so genannt, weil sie den Verlauf des Parameters β darstellen, vgl. Boltzmanns Vorlesungen über Gastheorie).

Göttingen, Universität. (Eing. 30. Januar 1905.)

Autoreferat.

324. Schmidt, Rudolf. — *„Über die Diffusion von Argon und Helium."* Inaug.-Diss., Halle, 38 p.; im Auszug: Ann. d. Phys. (4), Bd. 14, p. 801 bis 821, 1904.

Die kinetische Gastheorie leitet zwischen dem Diffusionskoeffizienten, den molekularen Weglängen und den molekularen Geschwindigkeiten Beziehungen her, welche gestatten, den Diffusionskoeffizienten aus den Konstanten der Reibung zu berechnen. Frühere Diffusionsversuche mit mehratomigen Gasen ergaben eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den so berechneten Werten; eine vollkommenere war für einatomige Gase zu erwarten.

Die Versuche mit Argon und Helium wurden nach der Maxwell-Loschmidtschen Methode angestellt. Das zur Verfügung stehende Helium enthielt geringe Spuren, 0,573 Volumprozente, Argon. Der Diffusionskoeffizient der reinen Gase wurde aus den Versuchen ermittelt, indem man diesem Umstande bei der Integration der Differentialgleichung der Diffusion Rechnung trug: enthält das He einen Bruchteil β-Ar, so ist das der Gleichung

$$\frac{dp_1}{dt} = k \frac{d^2p_1}{dx^2}$$

entsprechende Integral

$$p_1 = p\frac{1+\beta}{2} + p\frac{1-\beta}{2}\cdot\frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{1}{n}\cdot\sin\frac{n\pi}{2}\cos\frac{n\pi x}{a}\, e^{-\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 kt}.$$

Der aus einer Reihe von Versuchen so berechnete Wert des Diffusionskoeffizienten war

$$k = 0{,}25405 \text{ für } 15^{\circ} \text{ und } 760 \text{ mm};$$

der aus den Konstanten der Reibung berechnete Wert ist

$$k = 0{,}2537.$$

Die Versuche zeigen also eine merkliche Übereinstimmung mit der Theorie und bestätigen damit die Richtigkeit der Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie.

Die Übereinstimmung gilt indessen nur für den Fall, dass das Verhältnis der Anzahl der Moleküle der beiden Gase in dem betrachteten Querschnitt der Diffusionsröhre gleich 1 gesetzt werden kann, also für die Mitte letzterer. Für andere Stellen der Diffusionsröhre weichen die theoretisch und durch Versuch ermittelten Werte weit von einander ab, so dass die Theorie in dieser Beziehung noch einer Ergänzung bedarf.

Halle, Physik. Institut d. Univ. (Eing. 22. Nov. 1904.)

Autoreferat.

325. van Laar, J. J. — *„Vérifications d'une formule récente de M. van der Waals."* Arch. Néerl. Haarlem (2), 9, p. 389—417, 1904.

Übersetzung von zwei Aufsätzen, von welchen der eine früher in den Versl. k. Akad. v. W., Amsterdam, 11, 713—729 (Proc., 5, 573 bis 589), 1903, erschien [Über den Verlauf der Werte von b bei H_2 in Bezug auf eine neue Formel von Prof. van der Waals] und der andere in der Boltzmann-Festschrift, S. 316—325, 1904 [Über die spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen].

Von der letzteren Abhandlung gab ich hier schon ein kurzes Referat (I, No. 1141), von der ersteren noch nicht.

Ich habe darin gezeigt, dass der von van der Waals auf Grund der Theorie der zyklischen Bewegung aufgestellte Ausdruck für die reelle Änderung des Molekularvolums b mit v, nl

$$\frac{b - b_0}{v - b} = f \left[1 - \left(\frac{b - b_0}{b_g - b_0}\right)^2\right],$$

sich sehr gut mit den Amagat'schen Daten über H_2 (f ist dann = 1) vereinigen lässt, und dass eine Extrapolation bis zu der kritischen Temperatur die kritischen Daten in sehr genügender Weise wiedergibt.

Dabei ergab sich aber, dass das Grenzvolum b_0 (bei $v = v_0$) von der Temperatur abhängig ist, und zwar in der Weise, dass

$$b_g - b_0 = \sqrt{\gamma T},$$

wo γ eine Konstante ist. Diese Beziehung sollte nl. nach der Theorie erfüllt sein, aber man hielt nicht b_0, sondern b_g (das Grenzvolum bei $v = \infty$) veränderlich mit T. Wie gesagt, ergab sich gerade umgekehrt b_0 in der angegebenen Weise von T abhängig, und nicht b_g, welcher letztere Wert über ein Intervall von 200° konstant blieb.

Wie man sich erinnern wird, ergab die Betrachtung der spezifischen Wärme im flüssigen Zustande (Boltzmann-Festschrift, l. c.) das Experimentum crucis: der Wert von c_v wurde nur dann richtig erhalten, wenn nicht b_g, sondern b_0 sich mit T in der theoretisch hergeleiteten Weise änderte.

(Eing. 31. Januar 1905.) Autoreferat.

326. Zenghelis, Constantin D. — *„Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50., p. 219—224, 1904.

Die festen Körper besitzen nahe ihrem Schmelzpunkte immer einen geringen, aber doch nachweisbaren Dampfdruck. Es ist also anzunehmen, dass sie auch bei einer Temperatur, welche viel tiefer als ihr Schmelzpunkt liegt, immer einen gewissen, obschon minimalen Dampfdruck besitzen. Auf die Bertransche Formel gestützt, würde man z. B. für den Dampfdruck des Schwefels bei 15° den Wert 45^{-8} mm Quecksilber finden.

Die Existenz dieser Dämpfe, in gewöhnlicher Temperatur, bei festen Körpern, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt, ist in folgender Weise experimentell nachgewiesen worden.

In hermetisch verschlossene Gefässe hatte man auf den Boden eine dünne Schicht von dem betreffenden Körper gebracht und einige cm höher dünne Silberblätter aufgehängt. Das Silber zeigte sich als der geeignete Körper, um Metallkörper zu absorbieren und so die Körper zu einer langsamen, doch kontinuierlichen Verdampfung zu zwingen.

Nach mehr oder weniger vielen Wochen oder Monaten, je nach dem darin enthaltenen Körper, meistens einem Metalloxyd, wurden die Silber-

blätter von den Dämpfen derselben anfangs an den Spitzen, später überall angegriffen und legiert, was aus der gewöhnlich goldigen Farbe, welche die Blätter annahmen, zu erkennen war. Es ist vielleicht anzunehmen, dass die äusserst verdünnten Dämpfe der Oxyde dissociirt sind, so dass sie sich leichter mit dem Silber verbinden können.

Eine grosse Zahl von Körpern ist auf diese Weise untersucht worden, wie z. B. verschiedene Oxyde, wie CuO, ZnO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2, PbO, Pb_3O_4, CoO, Ur_3O_8, MoO_3 usw., Schwefel und Halogenverbindungen, Karbonate sowie einfache Körper, wie Schwefel, Selen, Phosphor, Blei, Kupfer usw.

Die Existenz des verdampften Metalls auf dem Silber ist auch analytisch nachgewiesen worden, sogar in einigen Fällen quantitativ bestimmt. Die Verdampfung ist auch auf andre Weise konstatiert. Auf den Boden eines Exsikkators wurde die Substanz gelegt und dicht darüber in einem Uhrglase einige ccm einer Lösung, welche mit den vermuteten Dämpfen eine empfindliche Reaktion gibt, z. B. Kupferoxyd am Boden und 10 % Ferrozyankaliumlösung darüber. Auch auf diese Weise wurde die Verdampfung konstatiert.

Der Angriff ist stärker in feuchter Luft und bei vermindertem Druck.

Ein weiterer Schluss aus dieser Reihe von Versuchen, welche $2^1/_2$ Jahre dauerten, ist der, dass es, da alle festen Körper selbst bei gewöhnlicher Temperatur gewissermassen Dämpfe aussenden, in der Luft Spuren von allen Körpern enthalten sind. Wenn man sie nicht nachweisen kann, so ist dies dem Mangel an einer genügend empfindlichen Reaktion zuzuschreiben. Das Radium, dessen Existenz auch in äusserst minimalen Quantitäten nachweisbar ist, ist deswegen überall in der Luft aufgefunden, es ist also seine Emanation auf eine langsame Verdampfung zurückzuführen. Ebenso die von Tomasina beobachtete Pyroradioaktivität, der Austritt negativer Ionen aus verschiedenen Oxyden, wie Wehnelt gefunden hat, die von Blondlot beobachtete Emission von gewissen Metallen und Metallverbindungen usw. lassen sich durch die Verdampfung der Körper erklären.

Athen, Chem. Labor. der Hochschule. (Eing. 16. Januar 1905.)

Autoreferat.

327. Nold, A. — *„Grundlagen einer neuen Theorie der Kristallstruktur.“* ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 13—48. 1904.

Es sei angenommen, dass die Bausteine Kugeln sind mit je acht Komponenten der Anziehungskräfte nach den acht Oktanten des Raumes, und zwar der Richtung nach wie die Diagonalen eines Hexaeders liegend, die Kräftekomponenten sollen sich ferner in gerader Richtung absättigen. Für diese Annahmen leitet nun der Verf. in dieser ersten Mitteilung auf mathematischem Wege die möglichen Raumringe ab, und bespricht ihre Eigentümlichkeiten.

d'Ans.

328. Meyerhoffer, W. — *„Über Schmelzintervalle.“* ZS. f. Kristallogr., Bd. 39, p. 374—378, 1904.

Der Verf. untersucht den Fall einer „inkongruenten“ Schmelze eines Doppelsalzes AB, bei welcher sich dessen Bestandteil B in fester Form teilweise ausscheidet.

Bei der Temperatur T soll das Doppelsalz AB schmelzen, dabei scheidet sich B aus; erhöht man dann allmählich die Temperatur, so wird B aufgelöst, bis bei einer bestimmten Temperatur T_1 alles B gelöst ist.

Es wäre dies ein stabiles Schmelzintervall.

Es kann aber auch bei rascher Temperatursteigerung der Fall eintreten, dass wir T_1 überspringen und zum Schmelzpunkte von B bei der Temperatur T_2 anlangen.

Dieser Schmelzpunkt T_2 von B liegt tiefer als der von reinem B, da er durch den Einfluss der Schmelze AB erniedrigt wird.

Dieses zweite Intervall ist labil.

Beim umgekehrten Vorgang beim Abkühlen einer Schmelze kommt das labile Intervall nicht in Betracht.

Bei T_1 beginnt sich B auszuscheiden, bei T scheidet sich AB aus und B wird allmählich aufgezehrt.

Wird aber ein Teil von B bei diesem Vorgange etwa durch Überkrustung mit AB der Umwandlung entzogen, so wird bei T nicht die ganze Schmelze erstarren können, und wir gelangen zu einer tieferen Temperatur, bei der A + AB plötzlich erstarrt.

Dies ist dann wieder ein stabiles Intervall, da es durch ein „Ungleichgewicht" bedingt ist.

Diese Verhältnisse können beim Schmelzen und Erstarren von Magmen eine grosse Rolle spielen. d'Ans.

329. Nasini, R. und **Bringhenti,** A. — *„Sulla separazione delle miscele fluide per mezzo della forza centrifuga."* (Über die Trennung der fliessenden Gemische durch die Zentrifugalkraft.) Atti del R. Ist. Veneto di Sc. Lett. ed Arti, 63, II, p. 1287—1329, 1904.

Die Abhandlung ist in vier Kapitel geteilt: In dem ersten Kapitel, „Einleitung", wird eine zum erstenmal von Th. Des Condres angegebene und von demselben zu der Zentrifugation der Lösungen angewandte Formel entwickelt. Auf Grund dieser von Bredig auf Gasgemenge angewandten Formel und anderer mechanischer Betrachtungen widerlegen die Verff. die Meinung, dass, um die Komponenten eines Gasgemenges durch Zentrifugalkraft zu scheiden, eine die Geschwindigkeit der Gasmoleküle überwindende Drehungsgeschwindigkeit nötig sei.

In dem zweiten Kapitel, „Experimentelle Ergebnisse über die Anwendung der Zentrifugalkraft bei gasförmigen Systemen. — Der Mazzasche Abscheidungsapparat", besprechen die Verff. die von verschiedenen Forschern zur zentrifugalen Gasabscheidung benutzten Einrichtungen und führen einen technischen Vergleich zwischen diesen und dem kürzlich vom Ing. Mazza vorgeschlagenen Apparat aus. Es werden auch einige Tabellen mit analytischen, durch diesen Apparat erhaltenen Angaben aufgeführt. Die untersuchten Gasgemenge waren: Luft; Luft und Kohlendioxyd; Leuchtgas und Kohlendioxyd; Leuchtgas. Die erhaltenen Resultate zeigen, dass die höheren mechanischen Vorzüge des Mazzaschen Apparates im Vergleich mit den anderen benutzten Apparaten einen gewissen Nutzeffekt zu erreichen gestatten, obwohl man über die praktische Anwendung des Apparates noch nicht sicher entscheiden kann.

Das dritte Kapitel, „Die Theorie der Gasscheidung und der Mazzasche Abscheidungsapparat", enthält die Berechnung der theoretischen Bereicherungswerte für die verschiedenen Gemische nach der im ersten Kapitel entwickelten Formel. Diese Werte sind etwas kleiner als die experimentellen, auch wenn man zur Zentrifugation einfache Röhren benutzt

In dem vierten Kapitel, „Einwirkung der Zentrifugalkraft auf die flüssigen Lösungen", werden einige bei der Zentrifugation von flüssigen

Lösungen erhaltene Resultate diskutiert, aus denen hervorgeht, dass die flüssigen Systeme wegen der kleineren Beweglichkeit besser als die gasförmigen Systeme zur Zentrifugation geeignet sind. Zum Schluss des Kapitels werden einige Überlegungen über die Änderung der Ausbeute mit der Konzentration der Gemische vorgeführt.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ. (Eing. 11. Januar 1905.)

Autoreferat (Bringhenti), übersetzt von M. G. Levi.

330. **Bruni,** G. und **Trovanelli,** A. — „*Ricerche sulle soluzioni solide e sull' isomorfismo.*" (Untersuchungen über feste Lösungen und über den Isomorphismus). Gazz. Chim. Ital. 34, p. 349—357, 1904.

Über Isomorphismus bei Stoffen, von denen ein Sauerstoffatom des einen im anderen durch Schwefel vertreten ist, ist wenig bekannt. Gegenstand der vorliegenden Untersuchung sind Stoffe mit den Gruppen

$$>CSH \quad \text{und} \quad >COH$$

und solche mit

$$>C=S \quad \text{und} \quad >C=O.$$

Lösungen von Thioessigsäure in reiner Essigsäure zeigen anormal kleine Gefrierpunktserniedrigungen; man muss daraus auf Entstehen fester Lösungen schliessen. Weiter erweist sich Acetamid entgegen den Angaben von Castoro als sehr brauchbares Lösungsmittel, man muss nur, um Feuchtigkeit auszuschliessen, im trockenen Luftstrom arbeiten. Die Konstante des Acetamids wird durch Auflösen normaler Stoffe wie Urethan, Naphthalin und Diphenyl zu K = 36,3 ermittelt. Lösungen von Thioacetamid in demselben zeigen zu große Gefrierpunktserniedrigungen, was sich durch das starke dissoziierende Vermögen des Acetamids erklären lässt. Deshalb wäre es wohl möglich, dass eventuelle Bildung fester Lösung hierdurch verdeckt würde. Zu diesem Zwecke mit Formamid angestellte Parallelversuche bestätigen indes diese Vermutung nicht. Die beiden isomeren Thiourethane mit den Formeln

$$C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = O \\ \diagdown SC_2H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = S \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

werden in Urethan aufgelöst; dessen Konstante ist nach Eykman 51,4. Der erstere Stoff bildet mit Urethan feste Lösung, der zweite nicht. Es wird nun als Regel aufgestellt, dass Stoffe mit den Gruppen

$$>C-SH \quad \text{und} \quad >C-OH$$

feste Lösungen bilden, solche mit

$$>C=S \quad \text{und} \quad >C=O$$

dagegen nicht. Allerdings kann zwischen Phenol und Thiophenol kein Isomorphismus festgestellt werden; diese Regel bleibt also auf aliphatische Verbindungen beschränkt.

Weiter findet sich Isomorphismus zwischen organischen Fluor- und anderen Halogenverbindungen. Lösungen von p-Chlornitrobenzol in p-Fluornitrobenzol zeigen anfänglich fast gar keine Erniedrigung bei höheren Konzentrationen sogar eine Erhöhung des Gefrierpunktes. Vertauscht man hierbei Lösungsmittel und gelösten Stoff, so sind die auftretenden Anomalien nur ganz gering; es lässt sich dies voraussehen, wenn man die Gefrierpunkte der beiden Komponenten berücksichtigt. G. Just.

331. Young, S. W. and **Mitchell,** J. P. — *„A Study of the Supercooled Fusions and Solutions of Sodium Thiosulphate.“* J. Americ. Chem. Soc., XXVI, 1389.

From fused sodium thiosulphate (α-pentahydrate) there may be obtained as a result of varied treatment any one of the following forms: α-β-pentahydrate, α-γ-pentahydrate, α-monohydrate, α-dihydrate, probably α-trihydrate, and α-tetrahydrate. The paper is mainly devoted to a discussion of the conditions under which the various forms may be caused to appear. It is shown that

1. fusions of different polymorphic forms, and the solutions of the different lower hydrates conduct themselves differently as regards supercooling, and
2. that the whole previous history of the fusion or solution is of import in determining the conduct of the specimen, particularly in regard to the length of time and the temperature to which the specimen has been heated.

A working hypothesis is suggested in explanation of the results, which must be found in the original.

Stanford University, California. (Eing. 27. Jan. 1905.) Author.

332. Young, S. W. and **Burke,** W. E. — *„On the Composition and Solubility of the Hydrates of Sodium Thiosulphate.“* J. Americ. Chem. Soc., XXVI, p. 1413, 1904.

Deals with the composition of the substances mentioned in the previous paper, and particularly with the determination of the values for the solubility of the various forms between 10° and 50° at five degree intervals.

By means of the solubility curves a number of transition points are located. Of particular interest in the fact that the tetrahydrate shows the phenomenon of the superheating of a solid to a marked degree.

Stanford University, California. (Eing. 27. Jan. 1905.) Author.

333. Traube, J. — *„Theorie der Osmose und Narkose.“* Pflügers Arch. 105, p. 541—558.

Verf. geht aus von der Overtonschen Theorie, dass Narkotika, um in das Zellinnere zu gelangen, sich erst in der Lipoidschicht, welche als Membran das Zellinnere umgibt, lösen müssen. Die Wirkung der Narkotika, welche gute diosmierende Stoffe sind, hängt ab von ihrer Lipoidlöslichkeit und diese ist auch entscheidend für die Geschwindigkeit der Osmose. Im Gegensatz zu dieser Annahme führen Verf. seine Untersuchungen zu dem Ergebnis: Je grösser die Geschwindigkeit der Osmose eines wasserlöslichen Stoffes ist, um so mehr erniedrigt derselbe die Kapillaritätskonstante des Wassers. Stoffe, welche die Membranen nicht zu durchdringen vermögen (für die sie semipermeabel sind), erhöhen die Kapillaritätskonstante des Wassers. Demnach unterscheidet er kapillarinaktive, die Steighöhe des Wassers nicht erniedrigende, schlecht diosmierende Stoffe, und kapillaraktive, die Steighöhe herabsetzende, leicht diosmierende Stoffe; bei allen untersuchten Stoffen gehen Kapillaritätserniedrigung und osmotische Geschwindigkeit parallel.

Da die Oberflächenspannung ein annäherndes Mass des inneren Druckes (Binnendruckes) ist, so sieht Verf., wie er dies gemeinsam mit Lothar Meyer von Anfang an behauptet hat, als treibende Kraft der

Osmose nicht den osmotischen Druck, sondern die Differenz der Oberflächenspannungen, den Oberflächendruck, an und erkennt eine Semipermeabilität der Membranen nicht an. Der osmotische Druck ist in seiner Erscheinung abhängig von der Grösse des Oberflächendruckes, aber von diesem verschieden. Die Folgerungen dieser Anschauung bezüglich der osmotischen Theorie, der Theorie der Diffusion und der elektrolytischen Vorgänge, „welche einer Umgestaltung bedürfen", werden nicht erörtert.

Verf. setzt ausführlicher nur auseinander und sucht durch Beobachtung der Steighöhen zu beweisen, dass sich stets derjenige Stoff vorwiegend löst, dessen Oberflächenspannung am geringsten ist, dass die Oberflächenspannung einer Lösung in maximo so tief ist, wie diejenige des sich lösenden Stoffes, und dass eine Lösung gesättigt ist, sobald dieser tiefste Punkt erreicht ist, d. h. die Oberflächenspannungen von Lösung und sich lösendem Stoff einander gleich werden. Empirisch fand Verf. das Gesetz, dass „gleiche Äquivalente kapillaraktiver Stoffe homologer Reihen die Steighöhen des Wassers im Verhältnis $1 : 3 : 3^2 : 3^3$ erhöhen. Daraus folgert Verf., dass die Lösungstension der kapillaraktiven Stoffe homologer Reihen mit zunehmendem Molekulargewicht im Verhältnis $1 : 3 : 3^2$ wächst, und ferner, dass Teilungskoeffizient und Lösungstension und damit auch Oberflächenspannung und osmotische Geschwindigkeit in erster Annäherung proportionale Grössen sind.

Verf. führt nun aus, dass die narkotische Wirkung in naher Beziehung zum Oberflächendruck steht: Bei den reinen, nicht daneben toxisch wirkenden Narkoticis findet Verf. eine so weitgehende Übereinstimmung zwischen Oberflächenspannung und narkotischer Wirkung, dass — in roher Annäherung — auch die narkotische Wirkung homologer Stoffe mit wachsendem Molekular-Gewicht im Verhältnis $1 : 3 : 3^2 : 3^3$ . . . zunimmt.

H. Aron.

334. Traube, J. — *„Der Oberflächendruck und seine Bedeutung im Organismus."* Pflügers Arch. 105, p. 559—572, 1904.

Gegründet auf die im vorliegenden Referate dargelegte Auffassung der Osmose, setzt Verf. auseinander, wie zahlreiche physiologische Vorgänge durch den Oberflächendruck statt durch den osmotischen Druck zu erklären sind. Mittels eines „Stalagmometers" wird die Tropfenzahl und daraus die Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten bestimmt. Z. B. sollen die Verdauungsprodukte im Magen-Darmtrakt, die zum Blut resp. Chylus treten, eine niedrigere Oberflächenspannung haben als diese; der gesunde Harn, zu dem die Stoffe aus dem Blut treten, eine höhere Oberflächenspannung als das Blut. Es folgen dann noch einige Betrachtungen über die Bedeutung der Oberflächenspannung für die Wirkung der Arzneimittel, die Theorie der Katalyse und die Fällung von Bakterien und Kolloiden durch Elektrolyte; da diese rein hypothetisch sind und keinerlei Versuchsmaterial bringen, sei auf das Original verwiesen. H. Aron.

335. Dreser. — *„Die Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung des Harns in einigen pharmakologischen Ergebnissen."* (Vortrag gehalten auf der Versammlung der deutschen Bunsengesellschaft zu Bonn, 1904). ZS. f. Elektrochem. 10, p. 656—661, 1904.

Zuerst sei vorausgeschickt, dass der Gefrierpunkt von Harnproben sehr variieren kann. Verfasser hat Werte beobachtet zwischen — 0,16 und — 4,92; den letzteren bei einer Katze nach langem Dursten. Die

Arbeit der Nieren besteht in einem Transport von Wasser aus dem Blut in den Harn oder umgekehrt. Da in einer Minute eine etwa 112 mal so grosse Menge Blut wie Harn die Nieren passiert, so ist auch die durch eine solche Wasserverschiebung hervorgerufene Konzentrationsänderung des Blutes sehr viel geringer als die des Harns. Die osmotische Arbeit der Nieren z. B. bei Erzeugung von 200 cm^3 eines konzentrierten Nachtharns, berechnet sich zu 37 kg/m. Bei Krankheiten wie z. B. Wassersucht müssen dem Kranken nicht allein Wasser, sondern auch Salze entzogen werden; dies gelingt durch Anwendung von Diuretica. Um deren Wirksamkeit zu prüfen, muss also neben der produzierten Harnmenge auch deren Salzgehalt bestimmt werden: dies wird erreicht, indem man sowohl den Gefrierpunkt wie auch die Leitfähigkeit des produzierten Harnes verfolgt. Verf. zeigt an Diagrammen die Resultate solcher Messungen bei Anwendung von Theocin, Coffein, Theobromin, Paraxanthin und starkem Theeaufguss. Erwähnt werden dann noch pathologische Experimente von Widal und Javal über die Wirkung von Diuretica bei der Entfernung von Wasseransammlungen. G. Just.

336. Milroy, Ina A. — *„Über den Einfluss inaktiver Substanzen auf die optische Drehung der Glukose.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 443—464, 1904.

Die Verfasserin arbeitet mit Lösungen von Glukose (c = 15), bei denen die Drehung bereits konstant geworden ist; die Versuchstemperatur ist 20° $[\alpha]_D^{20} = 52{,}38°$. Anorganische Säuren ($H_3PO_4$, H_3AsO_4, H_3BO_3) und die meisten Salze, soweit sie neutral oder sauer reagieren, vermehren die Drehung der Glukose ein wenig; die Steigerung ist meist der Konzentration des Zusatzes proportional, mitunter steigt der Drehungszuwachs stärker, als der Konzentration entspricht; am meisten erhöhen Aluminiumazetat und Ammoniummolybdat. Wie die neutralen organischen Flüssigkeiten auf den Rotationsrückgang der frisch gelösten Glukose hemmend wirken, so erhöhen sie auch die Drehung älterer Lösung; die Erhöhung geht so langsam, dass man sie messend verfolgen kann. Beim Methyl- und Äthylalkohol ist die Erhöhung der Drehung den zugefügten Mengen proportional; beim Propylalkohol und Azeton geht die Drehungssteigerung bei kleineren Konzentrationen mit der Zeit zurück, bei grösseren nimmt sie wie bei den niederen Alkoholen mit der Zeit zu. Beim Glyzerin ist die Steigerung der Konzentration proportional, beim i-Propylalkohol von ihr unabhängig. Basen und hydrolytisch gespaltene Salze schwacher Basen bewirken eine starke Erniedrigung der Drehung, die sich messend verfolgen lässt. Der Abfall ist um so schneller und stärker, je stärker und konzentrierter die Base ist. Eine kleine Erniedrigung der Drehung bewirken auch Sublimat, Borax, Phenol und Pyrogallol. Magnesiumsulfat, Ammonalaun, Eisenchlorid, Thor-, Kupfer- und Uranylnitrat sind ohne Einwirkung.

Vielleicht ist die Glukose in zwei isomeren Formen in Lösung vorhanden (Aldehyd- und Laktonform). Das Gleichgewicht zwischen beiden aktiven Formen ist durch eine bestimmte Drehung charakterisiert. $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen beeinflussen die Drehung katalytisch in verschiedener Richtung, z. B. können Säuren und sauer reagierende Salzlösungen die Laktonform begünstigen, der dann, wie bei zyklischen Verbindungen öfter nachgewiesen ist, das höhere Drehungsvermögen zukäme.

Berlin, II. chem. Inst. (Eing. 20. Januar 1905.)

W. A. Roth.

Chemische Mechanik.

337. Schreinemakers, F. A. H. — *„Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe. I.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 169—199, 1904.

In dieser ersten Abhandlung werden die Gleichgewichte studiert, welche in ternären Systemen auftreten können, wenn zwei Komponenten eine ununterbrochene Reihe binärer Mischkristalle bilden.

Mit Hilfe der ζ-Fläche werden in einem gleichseitigen Dreieck einige der möglichen Isothermenformen abgeleitet:

1. wenn die Erstarrungspunkte aller binären Mischungen, woraus sich Mischkristalle absetzen können, zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Komponenten liegen;
2. wenn die kontinuierliche Erstarrungskurve ein Maximum,
3. wenn diese ein Minimum hat.

Weiter wird die Erstarrung der ternären Gemische behandelt. Es tritt dabei eine völlige Analogie auf mit der Destillation ternärer Gemische, welche Verf. schon früher studiert hat.

Man muss in jedem Augenblick der Erstarrung die Zusammensetzung der Schmelze und des ausgeschiedenen festen Stoffes betrachten und auch noch diejenige des sich in jedem Augenblick absetzenden Stoffes. Man kann drei Hauptfälle unterscheiden:

Fall a) dass sich eine der Komponenten absetzt,
„ b) dass sich Mischkristalle absetzen, und dann noch den
„ c) dass sich Mischkristalle und eine der Komponenten ausscheiden.

Der Weg, welche eine Schmelze bei der Erstarrung durchläuft, wird der „Erstarrungsweg der Schmelze“ genannt und genauer untersucht. Wenn sich aus der Schmelze eine der Komponenten oder eine Verbindung abscheidet, so ist der Erstarrungsweg eine Gerade; wenn sich jedoch Mischkristalle bilden, so ist dieser Weg eine Kurve.

In jedem Augenblick der Erstarrung haben die Mischkristalle, welche sich absetzen, eine andere Zusammensetzung. Wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit dieser Mischkristalle unendlich klein ist, so bildet sich ein Konglomerat von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung; wenn diese Geschwindigkeit sehr gross ist, so hat man in jedem Augenblick der Erstarrung Gleichgewicht.

Die Erstarrungswege haben in diesen beiden Fällen natürlich andere Formen, welche genauer abgeleitet sind.

Leiden, Anorg. Chem. Lab. d. Univ. (Eing. 29. Januar 1905.)

Autoreferat.

338. Baur, Emil. — *„Systeme aus Kieselsäure und Flusssäure.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 483—503, 1904.

Der Verf. untersucht das Gleichgewicht der Reaktion

$$SiF_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 4\,HF.$$

Da hiermit die Reaktion

$$SiF_4 + 2\,HF = H_2SiF_6$$

im simultanen Gleichgewicht steht, so sucht er zuerst dieses letztere für sich allein zu ermitteln, wozu die Bestimmung der Dampfdichte eines Gases von der Bruttozusammensetzung H_2SiF_6 dient. Über diese mit A. Glaessner ausgeführte Untersuchung siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 36, p. 4215—4218, 1903 (Phys.-chem. Centralbl., I. No. 225).

Die Berechnung der Dissoziationskonstanten der Reaktion

$$H_2SiF_6 = SiF_4 + 2\,HF$$

gelingt nicht wegen der verwickelten Assoziationen der Flusssäure, in deren Dampf mindestens vier Molekülgattungen, nämlich H_4F_4, H_3F_3, H_2F_2, HF, angenommen werden müssen. Zur Berechnung der Massenwirkungskonstante der Reaktion

$$SiF_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 4\,HF$$

sind daher allein solche Versuche verwendbar, bei denen H_2SiF_6 im Dampf nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Verf. entnimmt die erforderlichen Daten seinen Versuchen über die Zusammensetzung des Destillates wässeriger Kieselflusssäure, welche über Kieselsäure destilliert wird. Siehe darüber Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 36, p. 4209—4214, 1903 (Phys.-chem. Centralbl., I, No. 254). Als Wert der Massenwirkungskonstante findet sich bei 104°

$$\frac{C_{SiF_4} \times C^2_{H_2O}}{C^4_{HF}} = k = 163 \times 10^7,$$

und bei 270°

$$k = 540 \times 10^5.$$

Die Versuche zur Berechnung der letzteren Zahl sind so angestellt, dass wässerige Kieselflusssäure über Kieselsäure destilliert und der Dampf durch ein mit Kieselsäure ausgekleidetes Schlangenrohr geleitet wurde, das sich in einem Ölbade befand. Aus den beiden Daten für k findet man die Reaktionswärme bei konstantem Druck und gewöhnlicher Temperatur zu

$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O + 8950 \text{ cal.},$$

während sich durch Kombination vorliegender kalorimetrischer Daten, die indes nicht ausreichend sicher sind, ein dreifach höherer Wert ergibt.

Die Untersuchung ist im Interesse einer Erläuterung der chemischen Vorgänge bei der Bildung pneumatolytischer Mineralgänge ausgeführt worden.

(Eing. 6. Febr. 1905.) Autoreferat.

339. Parsons, Charles L. — „*Equilibrium in the System: $BeO:SO_3:HO_2$.*" Journ. Amer. Chem. Soc., 26, p. 1433 etc.

By an extended study of the sulphates of beryllium Parsons has come to the conclusion that the sulphate $BeSO_4 + 7\,H_2O$ described by Klatzo (ZS. f. Chem., 12, 129) does not exist and that the only definite sulphates of beryllium are $BeSO_4 + 2\,H_2O$ and $BeSO_4 + 4\,H_2O$. The anhydrous sulphate $BeSO_4$ has probably never been prepared pure on account of the fact that it looses sulphuric anhydride at a comparatively low temperature and as the sulphate can only be made with some water present the last of the water and some sulphur trioxide are driven off simultaneously.

The various gummy basic sulphates described by Berzelius (Allgem. Jour. d. Chem., Scheerer, 1, 590) by Atterberg (Kongl. Svenska. Vet. Akad. Handl., 12, 1) and others and in which no agreement as to formula are observed, are studied by means of phase rule considerations. Twenty four bottles containing the components BeO, $SO_3 + H_2O$ in proportions to yield these so called basic sulphates were agitated continuously for several weeks at 25 degrees in a large thermostat until equilibrium was reached with the result that these basic sulphates were shown, by analysis of the solution as well as the precipitates, to be of no definite composition but simply solid solutions of the sulphate in the hydroxide. No basic sulphates of beryllium have ever been made.

Durham, N. A., New Hampshire College. (Eing. 30. Januar 1905.) Author.

340. Fanto, R. — „*Zur Theorie des Verseifungsprozesses.*“ Monatsh. f. Chemie, 25, p. 919—928, 1904.

Der Verf. greift in den Streit Lewkowitsch-Balbiano ein und vertritt nach seinen Versuchen, die er über die Verseifung von Glyzerintriestern mit wässeriger Kalilauge in inhomogener Lösung gemacht hat, den Standpunkt, dass die Verseifung derselben nicht stufenweise, sondern unter gegebenen Bedingungen praktisch quadrimolekular verläuft. (Die Annahme eines quadrimolekularen Reaktionsverlaufes unter diesen Bedingungen ist sowohl von vornherein, als insbesondere durch Versuche, über die Ref. nächstens berichten wird, unwahrscheinlich.) R. Kremann.

341. Praetorius, Arthur. — „*Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters. (I. Mitteilung.)*“ Monatsh. f. Chem., Bd. 26, p. 1—34, 1905.

Verf. hat zur Prüfung der von Wegscheider (ZS. f. physik. Chem., Bd. 41, S. 52 [1902]) für die Verseifung der Sulfonsäureester aufgestellten Formeln Versuche am Benzolsulfosäuremethylester durchgeführt und diese Formeln bestätigt gefunden.

Es werden Verfahren zur Darstellung dieses Esters und zur Bereitung von Natronlauge aus metallischem Natrium angegeben. Die Verseifung in rein wässeriger Lösung bei 25° C. wird dargestellt durch

$$\frac{dx}{dt} = 0{,}0007015\ (A - x),$$

wo A die Anfangskonzentration des Esters, x die jeweilig verseifte Menge in der Volumeinheit, t die Zeit in Minuten ist. Diese Formel wurde an 22 Beobachtungen geprüft, die vier Versuchsreihen angehören. Die Abweichung zwischen dem gefundenen und dem nach der Formel berechneten x war im Mittel 0,08 und höchstens 0,23 cm^3 der verwendeten Titerflüssigkeit. Die Anfangskonzentration der verwendeten Esterlösungen lag zwischen ungefähr 0,018 und 0,013—normal. Der Umstand, dass in wässeriger Lösung gute Konstanten erster Ordnung erhalten werden, beweist, dass keine erhebliche katalytische Wirkung der Wasserstoffionen auftritt, da deren Konzentration mit fortschreitender Verseifung stark anwächst.

Um dies noch weiter zu prüfen, wurden auch Verseifungen in verdünnt-schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Sie gaben

$$\frac{dx}{dt} = 0{,}0007175\ (A - x).$$

Die geringe Abweichung dieser Konstanten von der in rein wässeriger Lösung erhaltenen beruht lediglich auf den unvermeidlichen Versuchsfehlern, deren Einfluss in schwefelsaurer Lösung grösser ist als in rein wässeriger. Das geht daraus hervor, dass die Abweichungen der Einzelwerte der Konstanten untereinander viel grösser sind als die Unterschiede der Mittelwerte in rein wässeriger und in schwefelsaurer Lösung, ferner daraus, dass die Mittelwerte der Konstanten der drei Versuchsreihen nicht mit der H_2SO_4-Konzentration ansteigen, sondern unregelmässig schwanken. Ferner zeigt sich ebenso wenig wie in rein wässeriger Lösung ein Gang der Konstanten mit der Zeit, wie er bei Vorliegen einer katalytischen Wirkung durch die bei der Verseifung entstehenden Wasserstoffionen hervorgebracht werden müsste. Die Normalität der Schwefelsäure lag zwischen 0,0135 und 0,0526, die Anfangskonzentration des Esters zwischen 0,0115 und 0,0135—normal. Die Abweichung zwischen gefundenem und berechnetem x in cm^3 der jeweiligen Titerflüssigkeit betrug bei 22 Beobachtungen

höchstens 0,32, im Mittel 0,11, wenn die aus den Versuchen in wässeriger Lösung abgeleitete Konstante zur Rechnung benutzt wurde.

Die Verseifung durch Natronlauge bei 25° C. lässt sich darstellen durch

$$\frac{dx}{dt} = 0{,}0007015\,(A - x) + 0{,}05275\,(A - x)\,(B - x),$$

wo A, x, t die früher angegebene Bedeutung haben, B die Anfangskonzentration der Natronlauge ist und sämtliche Konzentrationen in Normalitäten einzusetzen sind. Die unvollständige Dissoziation der Natronlauge bezw. die Änderung ihres Dissoziationsgrades während der Verseifung wurde nicht berücksichtigt, da sich leicht zeigen lässt, dass ihr Einfluss die Versuchsfehler nicht überschreiten kann, und ferner eine korrekte Berücksichtigung dieses Einflusses derzeit kaum möglich ist. Es wurden 7 Versuchsreihen mit 51 Beobachtungen gemacht. Die Anfangskonzentrationen des Esters lagen zwischen 0,0067 und 0,0104—normal, die der Natronlauge zwischen 0,0127 und 0,040—normal. Die gefundenen und berechneten x unterscheiden sich im Mittel um 0,11 und höchstens um 0,35 cm^3 der jeweiligen Titrierflüssigkeit.

Durch die für Karbonsäureester gültige, auf der Annahme der Proportionalität zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und Hydroxylionenkonzentration beruhende Formel lassen sich die Versuche nicht darstellen. Die nach dieser Formel gerechneten Konstanten zeigen einen ausgesprochenen Gang mit der Zeit und nehmen, wie es nach der Wegscheiderschen Formel zu erwarten ist, von einer Versuchsreihe zur anderen mit steigendem Alkaliüberschuss ab. Die diesbezügliche Diskussion der Versuche zeigt unter anderem, wie wichtig die Beachtung eines Gangs der Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Zahlen ist.

Bezüglich der Einzelheiten der experimentellen und rechnerischen Bearbeitung sei auf das Original verwiesen.

Wien, I. chem. Universitätslab. (Eing. 30. Januar 1905.)

Wegscheider.

342. Gerasimow, D. G. — *„O srodstwie okisej schtschelotschnych metallow k razlitschnym angidridam.“* (Über die Affinität der Oxyde der Alkalimetalle zu verschiedenen Anhydriden.) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 1288—1303, 1904, auch ZS. f. anorg. Chem., 42, p. 329 bis 340, 1904.

Die Untersuchung bezog sich:

1. auf die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf die Alkalisalze der Wolfram- und der Vanadinsäure;
2. auf die Einwirkung des Kohlendioxyds auf die Alkalisalze der oben genannten und der Niob-, Tantal-, Titan- und Aluminiumsäure.

Das Ausgangsmaterial $\left\{\begin{matrix} M_2WO_4 \text{ oder } (M_2SO_4 + WO_3) \\ MVO_3\ (M_2SO_4 + V_2O_5) \end{matrix}\right\}$ wurde in einen Platintiegel hereingeführt, in welchen durch ein in den Deckel eingesetztes Porzellanrohr ein Gemisch von Luft und SO_3 (dargestellt aus $H_2S_2O_7$) eingeführt wurde. Das Gemisch hatte eine ganz bestimmte und konstante Zusammensetzung. Die Temperatur des Tiegels wurde vermittelst eines Thermoelementes gemessen; sie war so hoch gewählt, dass die genannten Stoffe, welche homogene Schmelzen liefern, flüssig waren. Der Tiegel wurde in der Atmosphäre aus Luft und SO_3 bis zum konstanten Gewicht

erhitzt. Da die genannten Stoffe nicht merkbar flüchtig sind, so konnte man aus der Zunahme oder Abnahme des Gewichtes des Tiegels die Zusammensetzung der Schmelze bestimmen. Das dabei stattfindende Gleichgewicht kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$n(M_2O \cdot SO_3) + nWO_3 \rightleftarrows (1-n)(M_2O \cdot WO_3) + xSO_3.$$

Darin bezeichnet n die Anzahl Moleküle des Alkalioxyds, welche mit SO_3 verbunden sind; (1—n) — die Anzahl der mit WO_3 verbundenen Moleküle Alkalioxyd; x— die Menge SO_3, welche in der Schmelze gelöst bleibt. Letztere ist so gering, dass man sie nicht bestimmen konnte. Alle Versuche wurden bei 880° ausgeführt. Der Partialdruck des SO_3 betrug 0,013 Atmosphäre; fast in allen Fällen wurde das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht; die Zusammensetzung der Schmelzen war in beiden Fällen gleich. Die Menge des gebundenen SO_3 in der Schmelze wächst mit dem Partialdruck des SO_3 und mit fallender Temperatur.

Die Versuche zweiter Art wurden folgendermassen ausgeführt: ein Gemisch des Alkalikarbonats mit einem der nicht flüchtigen Anhydride

$$(WO_3, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, TiO_2, Al_2O_3)$$

wurde im geschlossenen Platintiegel bis zum konstanten Gewicht geschmolzen. Der Partialdruck des CO_2 beträgt unter diesen Umständen und bei der Temperatur: 870° nach Wittorf (ZS. f. anorg. Chem., 39, 1904) 0,07 Atm. Für einige Salze wurde auch das Gleichgewicht bei einem Partialdruck der CO_2 von 1 Atm. ermittelt.

Die Abhandlung enthält eine Reihe von Tabellen, welche den Gang der Gleichgewichtseinstellung für einige Salze sowie die quantitative Zusammensetzung aller untersuchten Schmelzen im Gleichgewicht angeben. Die Zusammenstellung der Resultate der angegebenen Arbeit sowie der Arbeiten von Wittorf (ZS. f. anorg. Chem., 39) und Smith (ZS. f. anorg. Chem., 37) führt den Verf. zu folgenden Schlüssen in bezug auf die relative Avidität der Alkalioxyde und der Anhydride.

1. Die Avidität der Alkalioxyde gegen CO_2 und SO_3 wächst mit wachsendem Molekulargewicht des Oxydes; das ist nachgewiesen für CO_2 und SiO_2, CO_2 und TiO_2, CO_2 und WO_3, CO_2 und V_2O_5, SO_3 und WO_3, SO_3 und V_2O_5;
2. aus dem Vergleich der relativen Avidität der nicht flüchtigen Anhydride ersieht man:
   a) dass beim Konkurrieren zwischen (SO_3 mit WO_3) und (SO_3 mit V_2O_5) — V_2O_5 eine grössere Avidität aufweist als WO_3;
   b) dass beim Konkurrieren mit CO_2 die grösste Avidität dem V_2O_5 zukommt, die anderen Anhydride aber nach ihrer Avidität folgende Reihenfolge bilden: Nb_2O_5, SiO_2, WO_3, Al_2O_3, TiO_2 und Ta_2O_5. Ausserdem sind nach Smith ZrO_2 und ThO_2 bedeutend schwächer als TiO_2.

Göttingen, Laboratorium für anorganische Chemie. (Eing. 16. Jan. 1905.)

Autoreferat (übersetzt von Centnerszwer).

343. Bach, A. — *„Über die Wirkungsweise der Peroxydase bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Jodwasserstoffsäure.“* Chem. Ber., 37, p. 3795—3800, 1904.

Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (Chem. Ber., 37, p. 1342) studiert der Verf. den Einfluss der Peroxydase- und Jodwasserstoffsäuremenge bei der durch Peroxydase katalytisch beschleunigten Reaktion zwischen Hydroperoxyd- und Jodwasserstoffsäure, und findet, dass bei

beiden Stoffen ein Maximum der Konzentration existiert, über das hinaus weiterer Zusatz derselben keine Steigerung des Umsatzes hervorruft.

Für gleiche Vergrösserungen des Umsatzes ist das Produkt aus den Peroxydase- und Jodwasserstoffsäurekonzentrationen eine Konstante, woraus sich ergibt, dass das Aktivierungsvermögen der Peroxydase

$$\left(\frac{\text{Hydroperoxyd}}{\text{Peroxydase}}\right)$$

der Konzentration derselben umgekehrt und der Konzentration der Jodwasserstoffsäure direkt proportional ist.

Die Vergrösserung des Umsatzes ist der Quadratwurzel aus den Jodwasserstoffsäuremengen proportional. Doch gelten diese Gesetzmässigkeiten nur bei einem bestimmten Peroxydasepräparat, während bei einem anderen, gleichfalls anscheinend reinen Präparat sich zeigte, dass nach Erreichung des oben erwähnten Maximums die Vergrösserung des Umsatzes der Konzentration der Jodwasserstoffsäure genau proportional ist.

Diese Tatsache, wie der Umstand, dass Peroxydase aus Iris- und Spargelwurzeln ceteris paribus mehr Hydroperoxyd bei der Oxydation des Pyrogallols und viel weniger bei der Oxydation der Jodwasserstoffsäure aktivierten, als Peroxydase aus Meerrettigwurzeln, führen den Verf. zum Schluss, dass die Peroxydase zwei Katalysatoren enthält, deren einer Hydroperoxyd bei der Oxydation der Jodwasserstoffsäure, nicht aber bei der des Pyrogallols, aktiviert.

Weder Uberschuss von freiem Jod, noch von Hydroperoxyd ist von merklichem Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. Anwesenheit von Wasserstoffionen erscheint zur vollständigen Ausnützung der Peroxydase nötig.

Zum Schluss bemerkt der Verf. mit Recht, dass man ein „Gesetz der Fermentwirkung" so lange nicht aufstellen könne, als man es bei den Fermenten nicht mit reinen chemischen Individuen, sondern mit variablen Gemischen verschiedener derartiger Stoffe, deren jedem seine spezifische Fermentwirkung zukommt, zu tun hat. R. Kremann.

344. Enklaar, J. E. — „*Contribution à l'étude de l'action des bases sur l'hydrate de chloral.*" Recueil, 23, p. 419—438.

Die Reaktion

$$CCl_3 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{COH}} + HONa = CCl_3H + HCO_2Na$$

wird dynamisch untersucht. Ein Überschuss von Natron oder Kali vergrössert die Konstante stark, ebenso wirkt ein Zusatz von Neutralsalzen mit gleichnamigem Ion, z. B. Natriumchlorid. Verf. meint, dass diese Erscheinung beruht auf der katalytischen Wirkung der OH-Ionen, analog der Zuckerinversion durch Säuren, wo auch Zusatz von Neutralsalzen die Konstante erhöhen kann. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Utrecht. Tijmstra.

345. Dewar, J. and **Jones**, H. O. — „*The chemical reactions of nickel carbonyl. Part I. Reactions with the halogens and other inorganic substances.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 203—212, 1904.

The investigation was carried out mainly from a thermochemical standpoint.

Mittasch's value (52,2 Cal.) for the heat of formation of nickel carbonyl (ZS. f. physik. Chem., 40, p. 49, 1902) taken together with Thomsen's

values for nickel compounds, indicate that nickel carbonyl should be readily decomposed by chlorine and bromine, but not by iodine, cyanogen, or sulphur, whereas, in fact, all these substances decompose it.

The explanation in the case of iodine (and also cyanogen) appears to be that the necessary energy is obtained by the formation of complexes between the nickel salt and the solvent used, an unstable compound of nickel iodide and ether having actually been isolated.

In the case of sulphur the energy appears to be derived from the formation of a higher sulphide of nickel than NiS.

Observations of the velocity of the reaction with iodine in chloroform solution showed that the reaction was of the second order.

E. W. Lewis.

346. Lunge, G. und **Reinhardt**, K. — *„Beiträge zur katalytischen Darstellung des Schwefeltrioxyds.“* ZS. f. angew, Chem., 31, p. 1041 bis 1051, 1904.

Es wurde die katalytische Umwandlung von trockenem Schwefeldioxyd und atmosphärischem Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd untersucht.

A. Mit reinem Eisenoxyd.

Die Bildung von SO_3 beginnt bei etwas oberhalb 400° und erreicht ihr Maximum von ca. 70 % bei 625°, worauf sie wieder herabsinkt. Die vollständige Trocknung der Gase hat im Gegensatz zu den Versuchen von Russel und Smith keine Herabminderung des Umwandlungsgrades zur Folge.

B. Mit arsenhaltigem Eisenoxyd.

Die Anwesenheit von Arsen wirkt nicht nur nicht „vergiftend“ auf die Kontaktwirkung (wie dies bei Platin entschieden der Fall ist), sondern vermehrt die Wirksamkeit des in passender Weise damit imprägnierten Eisenoxydmaterials ganz wesentlich.

C. Mit künstlichem Eisen-Arseniat und -Arsenit.

Die Versuche mit ersterem ergeben ebenfalls denselben Maximalumwandlungsgrad von 70 %, und zwar bei derselben Temperatur wie bei reinem Eisenoxyd (625°). Erheblich weniger günstig wirkt Eisenarsenit.

D. Mit eisenfreiem Arsenpentoxyd.

Dieses besitzt gleichfalls starke katalytische Funktionen für die Reaktion $SO_2 + O = SO_3$, die ihr Maximum bei ungefähr 675° erreicht.

E. Mit Kupferoxyd.

Die Beimengung von Kupferoxyd zu Eisenoxyd ist bei geringen Mengen des Kupfers ohne Einfluss. Reines Kupferoxyd besitzt eine erheblich geringere Wirksamkeit.

F. Mit Glas, Porzellan und Quarz.

Jenaer Glas und Porzellan besitzen eine sehr geringe katalytische Wirksamkeit für die vorliegende Reaktion. Dagegen hat reines (eisenfreies) Siliciumdioxyd, sowohl als Bergkristall wie als amorphes Quarzglas eine ganz deutliche, ihr Maximum (bis 10 %) bei 700° erreichende Wirkung.

W. Moldenhauer.

347. Voerman, G. L. — *„Recherches sur quelques anhydrides d'acides bibasiques saturés, en connexion avec la théorie de tension de v. Bayer.“* Recueil, 23, p. 265—282.

Diese Abhandlung ist ein Auszug aus der Doktorarbeit, und ist früher von den Herren Holleman und Voerman schon kurz wiedergegeben. Siehe Ref. No. 407, Bd. I.

Groningen. Tijmstra.

348. Dormaar, M. M. — *„Sur la transformation de la carvone et de l'eucarvone en carvacrol et sur la rapidité de cette transformation.“* Recueil, 23, p. 394—400.

Diese Mitteilung ist zum Teil eine Übersetzung einer schon im Ref. No. 1492, Bd. I referierten Publikation.

Amsterdam. Tijmstra.

349. Gerlinger, P. — *„Zur Umlagerung echter Farbbasen in Karbinolbasen und echter Farbstoffzyanide in Leukozyanide.“* Chem. Ber., 37, p. 3958—3963, 1904.

Der Verf. zeigt, dass diese Reaktionen, von der Hantzsch und Kolb (Chem. Ber., 32, p. 3109, 1899) und Hantzsch und Osswald (Chem. Ber., 33, p. 278, 1900) annahmen, dass sich eine Geschwindigkeitskonstante für dieselbe nach den bekannten Gleichungen nicht berechnen lässt, dem Gesetz der bimolekularen Reaktionen gehorchen, wenn man für den schwer zu ermittelnden Zeitpunkt des Beginnes der Reaktion eine kleine Korrektur anbringt und die molekulare Leitfähigkeit μ direkt proportional der Konzentration C der Farbbase setzt. R. Kremann.

Thermochemie.

350. van Laar, J. J. — *„Über Mischungswärmen bei assoziierenden Lösungsmitteln.“* Versl. k. Akad. van Wet., Amsterdam, 13, p. 121 bis 124; Proc. 7, p. 174—177, 1904.

In diesem Aufsatze wird darauf hingewiesen, dass — da der Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle des Wassers in ihrer Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis x gegeben ist durch die Beziehung

$$\beta = \beta_o \left[1 + (1 - \beta_o) i \frac{x}{1-x}\right],$$

wenn β der Dissoziationsgrad bei $x = o$, also bei reinem Wasser, und $i = 1 + \alpha$ ist, falls die gelöste Substanz ein binärer Elektrolyt ist — die Anzahl der neu gebildeten einfachen Molekülen des Wassers, wenn x g Mol. im Wasser gelöst werden, nicht zu 0, sondern zu einem ganz bestimmten Grenzwert konvergiert, wenn x der Null sich nähert, wenn somit die Lösung unendlich verdünnt ist. Denn auf $\frac{1-x}{x}$ g Mol. H_2O (in normaler Rechnung) werden $\frac{1-x}{x}\beta_0$ einfache Moleküle vorhanden sein, so dass bei Hinzufügung von x g Mol. Salz diese Anzahl wird:

$$\frac{1-x}{x}\beta_0 \left(1 + (1-\beta_0)\, i\, \frac{x}{1-x}\right),$$

eine Vermehrung also von $\triangle = \frac{1-x}{x}\beta_0 (1-\beta_0) i \frac{x}{1-x}$ einfachen Molekülen. Und das nähert sich, wie man sieht, zu $\infty \times 0$, das ist hier zu

$$\triangle = \beta_0 (1-\beta_0)\, i.$$

Ist dann weiter Q die absorbierte Wärme, wenn 18 g H_4O_2 übergeht in

18 g H_2O, so ist die totale absorbierte Dissoziationswärme (des Wassers) bei Hinzufügung von 1 g Mol. Salz:

$$W = \beta_0 (1-\beta_0) i Q.$$

Nun ist β_0 bei Wasser (18° C) = 0,21, also $\beta_0 (1-\beta_0) = 0,17$. Und da ich früher Q zu ± 1920 · g Kal. berechnete (Jubelband van't Hoff), so wird bei Wasser (18°):

$$W = 326 i.$$

Bei Nicht-Elektrolyten (i = 1) muss also, um die reine absorbierte Lösungs- oder Mischungswärme in viel Wasser zu berechnen, immer noch ca. 325 g Kal. vom experimentell bestimmten Werte abgezogen werden; bei binären Elektrolyten (i = 2) ca. 650 g Kal. So ist z. B. die Ionisationswärme bei KCl für 1 g Mol. = — 720 g Kal., deshalb wird die totale Mischungswärme von 1 g Mol. KCl in viel H_2O nicht — 720 g Kal. betragen, sondern — 720 + 650 = — 70 g Kal. Wie man sieht, wird in vielen Fällen die Grössenordnung dieser Zahl durch die Dissoziationswärme des Wassers völlig modifiziert, und muss man, um etwaige Schlüsse über Lösungs- oder Mischungswärmen, Ionisationswärmen etc. zu ziehen, dieser Wärme von 325 i g Kal. immer Rechnung tragen.

(Eing. 31. Januar 1905.) Autoreferat.

351. Schmidlin, J. — „*Chaleurs de combustion du triphénylméthyle et de quelques dérivés du triphénylméthane.*" C. R., t. 139, p. 732—734, 1904.

	Chaleur de combustion (à vol. constant) cal.	Chaleur de formation cal.
Trinitrotriphénylméthane $(NO_2C_6H_4)_3CH$	2272,7	— 38,7
Trinitrotriphénylcarbinol $(NO_2C_6H_4)_3COH$	2218,3	22,0
Triamidotriphénylcarbinol $(NH_2C_6H_4)_3COH$	2481,0	— 36,3
Chlorhydrate de rosaniline $(NH_2C_6H_4)_2:C:C_6H_4:NH_2Cl + H_2O$	2468,6	10,6
Chlorométhylate d'hexaméthylrosaniline $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2:C:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl + H_2O$	3446,0	11,3
Triphénylméthyle $(C_6H_5)_3C$	2377,7	— 71
Ditriphénylméthylperoxyde $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$	4632,8	— 18
Ether éthylacétique-ditriphénylméthyle $\begin{matrix}(C_6H_5)_3-C \\ (C_6H_5)_3-C\end{matrix} > O < \begin{matrix}C_2H_5 \\ COCH_3\end{matrix}$	5275,0	— 9

C. Marie.

352. Muller, P. Th. et **Bauer**, Ed. — „*Chaleur de neutralisation de quelques pseudo-acides (acides isonitrosés).*" J. de Chim. phys., T. II, p. 457—471, 1904.

On a déterminé la chaleur de neutralisation par la soude des composés suivants:

éther isonitro-acétyl-acétique $CH_3 \cdot CO \cdot C : (NOH) \cdot CO_2C_2H_5$ (9,2 Cal.);
éthers isonitrosocyanacétiques $CN \cdot C : (NOH) \cdot CO_2CH_3$ (10,0 Cal.) et $CN \cdot C : (NOH) \cdot CO_2C_2H_5$ (9,9 Cal.);
acide isonitrosocyanacétique $CN \cdot C : (NOH) \cdot CO_2H$ (14,4 Cal. pour la fonction carboxylée, 10,0 Cal. pour la fonction isonitrosée).

Les sels de sodium n'étant pas hydrolysés on en conclut que ces acides ont une chaleur d'ionisation considérable, respectivement égale à 4,8—4,0—3,9—4,1 Cal.-Kgr. On a confirmé ces nombres en mesurant la chaleur dégagée quand on traite les sels de sodium par HCl. Tous ces composés étant des pseudo-acides (voir Phys. Ch. Centralbl., T. I, p. 45) la plus grande partie de cette chaleur d'ionisation correspond sans doute à la *transformation* intramoléculaire du radical acide en anion. L'acide $CN \cdot C : (NOH) \cdot COOH$ est particulièrement intéressant: la fonction carboxylée est normale (14,4 Cal.), la fonction isonitrosée est nettement pseudoacide (10,0 Cal.).

Université de Nancy, Institut chimique. Auteur (P. Th. Muller).

353. Muller, P. Th. et **Bauer,** Ed. — „*Détermination de la chaleur de dissociation de quelques acides isonitrosés (pseudo-acides) par la méthode des conductibilités.*" J. de Chim. phys., T. II, p. 472—497, 1904.

1. La conductivité moléculaire des sels de sodium des dérivées isonitrosés (voir le No. précédent) varie avec la température, en solution étendue, comme celle du chlorure de sodium; les coefficients de température sont du même ordre.
2. Ces sels de sodium suivent la règle d'Ostwald-Bredig entre les températures de 0° et de 40°. On a déterminé les modules relatifs à cette règle, dans cet intervalle de température et pour des dilutions comprises entre 100 et 1000 litres.
3. La conductivité limite des dérivés isonitrosés (pseudo-acides) est une fonction linéaire de la température comme pour la généralité des acides normaux.
4. La chaleur d'ionisation (qui englobe la chaleur de transformation) a été déterminée à diverses températures par la méthode des conductibilités, en s'aidant de la formule de van t'Hoff. Ces chaleurs d'ionisation varient fort peu avec la température. Il y a un accord satisfaisant avec les nombres trouvés par la thermochimie.

Les constantes d'affinité K de l'isonitroso-acétylacétate d'éthyle et de l'isonitroso-cyanacétate de méthyle sont respectivement, à $0^0 : 0{,}40 \cdot 10^{-7}$ et $1{,}32 \cdot 10^{-5}$; à $40^0 : 1{,}18 \cdot 10^{-7}$ et $3{,}24 \cdot 10^{-5}$ (on a pris pour les mobilités de $H^\bullet$ les chiffres de A. A. Noyes et Sammet).

Université de Nancy. Institut chimique. Auteur (P. Th. Muller).

Elektrochemie

354. Johnson, K. R. — „*Zur Nernst-Plankschen Theorie über die Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen.*" Ann. d. Phys., 14, p. 995—1003, 1904.

Die von Planck abgeleitete Formel zur Berechnung der Potentialdifferenz zwischen zwei Elektrolyten gilt bekanntlich nur für den Fall, dass

sämtliche positive und negative Ionen gleichwertig sind. Wenn die beiden positiven Ionen p-wertig und die beiden negativen Ionen q-wertig sind, ergibt sich die Formel:

$$\frac{\xi^p U_2 - U_1}{V_2 - \xi^q V_1} = \frac{q}{p} \cdot \frac{\log\frac{c_2}{c_1} - q \log \xi}{\log\frac{c_2}{c_1} + p \log \xi} \cdot \frac{p\,\xi\, c_2 - c_1}{c_2 - q\,\xi\, c_1}$$

zur Berechnung der Hilfsgrösse ξ, die mit der zu berechnenden Potentialdifferenz $\varphi_2 - \varphi_1$ durch die Gleichung

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{1}{k} \log \xi = 1{,}99 \cdot 10^{-4} \log \xi$$

verbunden ist.

Die Ableitung dieser Formel ist mit der der Plankschen fast vollkommen identisch.

Stockholms Högskola. (Eing. Januar 1905.) Autoreferat.

355. **Jones,** Harry C. and **Carroll,** Charles G. — *„A Study of the Conductivities of certain Electrolytes in Water, Methyl and Ethyl Alcohols, and Mixtures of These Solvents — Relation between Conductivity and Viscosity.“* Americ. Chem. Jour., vol. 32, p. 521 etc., 1904.

This investigation is a continuation of the work of Jones and Lindsay (Americ. Chem. Jour., 28, 329) on mixed solvents. The conductivity cells that were used, were essentially the same as those employed by Jones and Lindsay. The solvents used are indicated in the title. The electrolytes that were employed are: Cadmium Iodide, Sodium Iodide, Calcium Nitrate, and Hydrochloric Acid. Sodium acetate was also used in a mixture of acetic acid and water.

Cadmium iodide, sodium iodide, and hydrochloric acid all showed a well-defined minimum in the conductivity for a definite mixture of the two solvents, water and methyl alcohol. This is analogous to the results obtained by Jones and Lindsay, using other electrolytes in these same solvents.

The dissociation of potassium bromide and iodide, and of sodium iodide in a 50 percent mixture of methyl alcohol and water, was determined, and was found to be somewhat greater than in pure water at the corresponding dilution.

The explanation of the existence of the minimum may be found in part in the diminution of the association of one associated solvent by the presence of another associated solvent, but the phenomenon undoubtedly depends chiefly upon the decrease in fluidity which results when the alcohols and water are mixed with each other.

It is well-known that Dutoit and Aston advanced an hypothesis connecting the dissociating power of solvents and their own association. This is shown to hold quantitatively for the three solvents in question; water methyl alcohol and ethyl alcohol, and it was further shown that Kohlrausch's hypothesis of the formation of an atmosphere of the solvent around the ions is highly probable for solutions of binary electrolytes in methyl and ethyl alcohols.

Finally, an hypothesis was advanced which correlates the conductivity in a solvent, its association, and its viscovity. The hypothesis is as follows: „The conductivities of comparable, equivalent solutions of

binary electrolytes in certain solvents (methyl and ethyl alcohols, other alcohols of the same series, acetone &c.), are inversely proportional to the coefficient of viscosity of the solvent in question, and directly proportional to the association factor of the solvent."

The hypothesis was shown to hold for all of the cases where sufficient data were avoilable for testing it.

Baltimore, Johns Hopkins Univ. (Eing. 30. Dez. 1904.)

Author (Harry C. Jones).

356. Jones, Harry C. and **Bassett,** H. P. — *„Determination of the Relative Velocities of the Ions of Silver Nitrate in Mixtures of the Alcohols and Water, and on the Conductivity of such Mixtures."* Americ. Chemic. Jour., p. 409, Nov. 1904.

A study of the conductivity of silver nitrate in water, methyl alcohol, and mixtures of these solvents, shows that silver nitrate presents the same general phenomena as those studied by Jones and Lindsay, and by Jones and Carroll. A minimum in the conductivity was found at 25°, as well as at 0°.

The conductivity of silver nitrate in water, ethyl alcohol, and mixtures of these solvents, does not show a minimum.

The velocities of the ions in the above solvents and mixtures of these solvents, were measured by means of the apparatus shown in the original paper. The distinctive feature of the apparatus is that after the electrolysis is over, the stopcock is turned and the solutions around the two electrodes completely separated from one another. They can then be easily washed out of the two sides of the apparatus.

The difference in the relative velocities observed in the pure solvents at 0° and 25° becomes less as the temperature rises and the velocities, therefore, tend towards equality. This has already been observed for pure solvents, but it does not hold in the case of mixed solvents, where exactly the opposite is true. In mixed solvents the relative velocities are dependent on both the temperature and composition of the mixture.

Author (Jones).

357. Whitney W. R. and **Blake,** J. C. — *„Migration of Colloids."* Jour. A. Chem. Soc., XXVI, pp. 1339—1387, 1904.

It has been shown by this investigation that:

1. Colloidal gold solutions, prepared by the action of an ethereal solution of gold chloride on an aqueous solution of acetylene, retain, even after prolonged dialysis against conductivity water, a constant conductivity five or six times as great as that of the water outside the dialyzer.
2. This conductivity is almost completely lost by repeatedly migrating the gold downwards with the electric current against a membrane of goldbeaters' skin and redissolving it in pure water, and is to that extent, at least, attributable to electrolytes associated with or „adsorbed" by the gold.
3. Red gold was obtained as a soluble mud by migrating it against a membrane of goldbeaters' skin; from this mud, solutions of any desired concentration and of great purity were prepared.
4. Colloids may readily be made to migrate downward with a sharp boundary or surface of demarcation when the colloidal solution is placed in a vertical tube.

5. This boundary is not readily disturbed by slight temperature changes; neither is it disturbed by the action of light unless the colloidal material is opaque.
6. The rate of migration of this boundary, under optimum conditions, was determined for gold, platinum, silver, Prussian blue, „ferric hydrate," silicic acid and gelatine.
7. The rate of migration of colloids is determined primarily by the potential gradient and is directly proportional to it.
8. The boundary is stable when the potential gradient just above the boundary is greater than that just below it.
9. The potential gradient, and hence the rate of migration in the different sections of the tube, may be calculated approximately from a knowledge of the initial conductivity of the colloidal solution and of the water above the migrating surface.
10. An influence due to the force of gravity becomes manifest during the migration.
11. Gold solutions fall rapidly through pure water without mixing with it.
12. The soluble mud obtained by downward migration, when placed under pure water, diffused upward into it at a rate comparable with that of electrolytes diffusing from concentrated solutions into pure water.
13. A reverse effect, consisting either in a sudden retardation of the downward movement of the boundary or in a reversal of its direction, occurs in the migration of colloidal solutions in vertical tubes. This is due, in part, to changes in the potential gradient arising from the decomposition products of electrolysis, and in part to a reverse movement of the colloid itself where precipitation by the current is not complete.
14. The reverse movement of colloids can best be studied by migrations carried out in horizontal tubes closed at the ends with goldbeaters' skin past which conductivity water may be kept flowing.
15. The reverse movement was thus shown to be complex, the colloid being carried repeatedly back and forth between the poles as though swept along by the hydrogen and hydroxyl ions after the primary migration had taken place.
16. A change in the direction of the primary migration was obtained with colloidal silver, but not with gold or platinum, by adding certain electrolytes to the solution.
17. Gelatine migrates simultaneously from both electrodes.
18. When a mixture of gelatine and platinum in colloidal solution is migrated, each colloid exerts an influence on the migration of the other.
19. The „reversals" obtained by Billitzer were probably due to the effect of the migration of the gelatine, superimposed on that of the metallic colloids present with it.
20. The rate of migration of the boundary, independent of gravity, diffussion and the reverse effect, in the case of colloidal gold, platinum, silver, Prussian blue, „ferric hydrate" and quartz, is approximately that of the univalent ions of neutral inorganic salts.
21. These facts are in agreement with the deductions of Lamb and Smoluchowski, based on the theory of the electrical double layer.

according to which the rate of migration of solid particles suspended in water should be independent of the size and shape of the particles, and should be of the same order of magnitude as the rate of migration of the ions.

22. The charge on the colloidal particles is probably due to associated ions, which determine the migration, diffusion and permanent suspensibility of the particles.

(Eing. 25. Jan. 1905.) Author.

358. Kunschert, F. — „*Untersuchung komplexer Zinksalze.*“ ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 337—359, 1904.

Unter Anwendung der von Bodländer angegebenen Methoden wurde der Zustand von Zink und Kupfer (cf. das nächste Referat) in Natriumhydroxyd, Oxalaten und Cyankalium untersucht, sowie namentlich die Spannung bestimmt, die zur Ausscheidung der Metalle aus diesen Lösungen gebraucht resp. bei ihrer Auflösung gewonnen wird. Zur Herstellung, Aufbewahrung und Messung der Lösungen, die immer unter Ausschluss des Luftsauerstoffs erfolgen mussten, dienten die von Bodländer-Eberlein (ZS. f. anorg. Chem., 39 [1904], 197) angegebenen Apparate. Danach ergab sich, dass in konzentrierten Lösungen von Ammonium- und Kaliumoxalat das Zink in Form der komplexen Ionen $Zn(C_2O_4)_3$ vorhanden ist, die bei der Verdünnung zum Teil in $Zn(C_2O_4)_2$ und freies Oxalat zerfallen. In alkalischen Lösungen ist Zink hauptsächlich in Form der Ionen ZnO_2'' vorhanden, die zum Teil in $HZnO_2'$- und OH'-Ionen hydrolysiert sind; in Cyanidlösung teils in Form der Ionen $Zn(CN)_4$ und teils in Form der Ionen $Zn(CN)_3$. Zur Abscheidung des Zinks aus Oxalatlösungen ist eine elektromotorische Kraft, bezogen auf die Wasserstoffelektrode, erforderlich, welche sich nach der Formel:

$$E = 1{,}006 - 0{,}029 \log \frac{D}{(C_2O_4)^3}$$

ergibt, worin D die Konzentration des Zinksalzes und C_2O_4 die der einfachen Oxalationen in der Lösung ist. Die Spannung des Zinks gegen eine alkalische Zinkatlösung ist durch die Formel

$$E = 1{,}130 - 0{,}029 \log \frac{D}{(OH)^4},$$

die des Zinks gegen Cyankalilösungen durch die Formel:

$$E = 1{,}287 - 0{,}029 \log \frac{D}{(CN)^3}$$

ausdrückbar, wobei D die Konzentration des Doppelsalzes in Gramm-Mol. im Liter bedeutet. Die Beständigkeitskonstante der komplexen $Zn(C_2O_4)_3$-Ionen ist $1{,}4 \cdot 10^8$, die des Komplexes $HZnO_2$ ist $2{,}5 \cdot 10^{12}$ und schliesslich die des Komplexes $Zn(CN)_3$ $3{,}3 \cdot 10^{17}$.

Die entsprechenden freien Bildungsenergien aus den Einzelionen bei 18 ^{0} sind 10 900 Kal., 16 520 Kal. und 23 300 Kal. Die Löslichkeit des Zinkoxalates in Wasser ergab sich zu $7 \cdot 10^{-5}$. Die Resultate der Messungen wurden zu Schlüssen für die Elektrolyse, Analyse und für das Cyanidverfahren der Goldextraktion verwandt.

Braunschweig, Elektrochem. Laborat. d. Techn. Hochschule. (Eing. 21. Nov. 1904.) R. Lucas.

359. Kunschert, F. — „*Untersuchung von Lösungen des Kupfers in Cyankalium.*“ ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 359—377, 1904.

Im Anschluss an die vorstehende Untersuchung wurden auch Lösungen von Kupfercyanür in Cyankalium untersucht. Danach ist in den Cyankalilösungen das Kupfer in Form der Ionen $Cu(CN)_4'''$ und zum geringen Teil in Form der Ionen $Cu(NO)_3''$ vorhanden. Die Spannung des Kupfers gegen eine Cyankalilösung lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$E = 1{,}130 - 0{,}057 \log \frac{D}{(CN)^4}.$$

Die Beständigkeitskonstante des Kupfercyanions ist

$$K = 2 \cdot 10^{27}$$

und seine freie Bildungsenergie aus den einfachen Ionen 36 300 Kal.

Beide Werte sind grösser als die entsprechenden Werte bei Zink. Auch hier wurden Schlüsse auf das Verhalten von Cyankalilösungen des Kupfers bei der Analyse, Galvanoplastik usw. gezogen.

Braunschweig, Elektrochem. Laborat. d. Techn. Hochschule. (Eing. 21. Nov. 1904.) R. Lucas.

360. Gelstharp, F. — *„The Electrolytic Preparation of Tin Paste.“* Trans. Faraday Soc., I, p. 111—118, Jan. 1905 (with discussion).

This process is less costly and more continuous than the chemical method. Anodes of tin, roughly cast from ingots, are dissolved in dilute hydrochloric acid and deposited in the form of sponge at a current density of 270 amps/sq. m. Working details are given. F. S. Spiers.

361. Perkin, F. M. and **Prebble,** W. C. — *„Electrolytic Analysis of Cobalt and Nickel.“* Trans. Faraday Soc., I, p. 103—111, Jan. 1905.

Cobalt.

The aim of the experiments was to obtain bright deposits of the metal that should be quantitavely accurate. Various reducing agents were first of all employed but only with sodium hypophosphite were brilliant deposits obtained, and then phosphorus was found to be present. Salts of the various organic-acids were next tried, but only ammonium oxalate and tartrate gave satisfactory results, the latter having the better appearance. Traces of carbon however were deposited with the metal. Ammoniacal solutions of ammonium borate were also tried. The most satisfactory results were obtained with a solution containing an alkali phosphate and a little phosphoric acid, the latter to prevent the precipitation of the double sodium cobalt phosphate. To remove a brown anodic deposit which forms the addition of a little hydroxylamine is recommended. By this method the whole of the metal can be thrown out in from 3 to $3^1/_2$ hours.

Nickel.

Similar solutions were tried for nickel deposition. In this case splendid results were obtained with the borate solution, while the phosphate solution which gave such good figures in the case of cobalt was not at all satisfactory.

The authors have not yet succeeded in devising an accurate electrolytic method for the separation of nickel and cobalt, and they find that the methods given in books are unreliable. F. S. Spiers.

362. v. Maximowitsch, S. — *„Schnellkupferplastik ohne Umrührung und Erwärmung.“* Elektrochem. ZS., 11, p. 165—166, 1904.

Um bei der Schnellkupferplastik einen dichten, glatten Niederschlag zu erzielen, war es bisher nötig, die Lösung stark umzurühren, bezw. zu erwärmen. Beide Vorkehrungen verfolgten den Zweck, durch Mischung

des Elektrolyten eine Verarmung der Kathodenzone an Kupferionen und die hierdurch bedingte Abscheidung von Wasserstoff, besonders in saurer Lösung, zu vermeiden. Verf. erreichte denselben Effekt, indem er die Elektroden nicht vertikal, sondern horizontal anordnete, und zwar die Kathode unterhalb der Anode. Durch das stetige Hinabsinken der spezifisch schwereren Anodenflüssigkeit zur Kathode wird der Kupferverarmung selbsttätig vorgebeugt. Zur Hintanhaltung von Verunreinigung der Kathode durch Anodenstaub wird zwischen beiden Elektroden zweckmässig ein Seidengewebe gespannt. E. Abel.

363. Minet, A. — *„The Electric Furnace: Its origin, transformations, and applications."* Part. II., Trans. Faraday Soc., I, p. 77—103, Jan. 1905.

In part. I (see abstract 1438) the author showed that the historical development of the electric furnace falls into three well-marked periods. The present section deals with its evolution during the first or „laboratory" period, 1808—1886; it includes a bibliography for that period.

F. S. Spiers.

364. Schmidhammer, W. — *„Über den gegenwärtigen Stand der elektrischen Eisen- und Stahlerzeugung."* Österr. ZS. f. Berg- u. Hüttenwesen, LII, p. 613—616, 1904.

Die zur elektrischen Eisen- und Stahlerzeugung dienenden elektrischen Öfen zerfallen in Lichtbogen- und Widerstandsöfen. Zu den ersteren zählen die Öfen von Siemens, Stassano, Keller, Harmet, Conley und Héroult. Zu den Apparaten, welche das Schmelzgut mittelst Joulescher Wärme erhitzen, gehören der Schmelzofen von Héroult, der Raffinierofen von Keller, der Rinnenofen von Gin und schliesslich der Kjellinsche Ofen, bei der unter Umgehung von Elektroden das Metallbad die einzige kurzgeschlossene Windung der Sekundärspule eines Transformators darstellt, in der durch Induktionswirkung Ströme hoher Intensität und niederer Spannung erzeugt werden.

Durchgeführte Betriebsrechnungen leiten den Verf. zur Ansicht, dass das Problem der elektrischen Eisen- und Stahlerzeugung technisch wohl gelöst sei, dass in ökonomischer Beziehung jedoch nur dort die Möglichkeit der praktischen Durchführbarkeit bestände, wo der Brennstoffpreis hoch sei und reichliche und billige Wasserkräfte zur Verfügung stünden. Günstiger gestaltet sich die Herstellung hochprozentiger Eisenlegierungen (mit Si, Cr. Wo usw.) auf elektrischem Wege. Die Zusammensetzung einiger derartiger Legierungen wird in Tabellen angegeben. E. Abel.

Chemie.

365. Edström, J. S. — *„Die elektrische Gewinnung von Stickstoff aus der atmosphärischen Luft."* Elektrochem. ZS., 11, p. 184—185, 1904.

Vortrag vor dem internationalen Elektrikerkongress in St. Louis.

Das von C. Birkeland und S. Eyde in Christiania erfundene Lichtbogenverfahren beruht auf der Tatsache, dass der elektrische Strom im Lichtbogen und daher der Lichtbogen selbst von einem Magnetfelde rechtwinklig abgelenkt wird, wodurch bei geeigneter Anordnung eine ausserordentlich rasche Unterbrechungs- und Bildungsgeschwindigkeit des Lichtbogens erzielt werden kann, die sich bis zu mehreren tausend Perioden pro Sekunde steigern lässt. Das Auge gewinnt den Eindruck einer Scheibe

von Lichtbogen in der Form eines fast vollständigen Halbkreises. Hat die Luft die Lichtbogenkammern des Ofens passiert, so enthält sie ungefähr 2 bis 3% NO, welches zunächst in NO_2 verwandelt wird, und hierauf ein Absorptionssystem, bestehend aus vier Wassertürmen und einem Sodaturm, nach dem Gegenstromprinzip passiert. Man gewinnt eine Nitrat-Nitritmischung, die zur Darstellung reinen Nitrits verwendet wird.

Die Elektroden des Birkelandschen Ofens bestehen aus Kupfer oder Eisen und halten den Angriffen des Bogens gut stand. Wasser- oder Luftkühlung ist ratsam. E. Abel.

366. Goldstein, E. — *„Über Sauerstoffentziehung durch Platin."* Chem. Ber., 37, p. 4147—4149, 1904.

Im Hinblick auf die Beobachtungen von Woehler (Chem. Ber., 36, p. 3475, 1903) über die Oxydation von Platin teilt der Verf. mit, dass gewisse Erscheinungen der Kathoden der Geisslerschen Röhren leicht die Oxydierbarkeit dieses Metalles erweisen können.

In Wasserstoffatmosphäre wird in den Geisslerschen Röhren das Platin, Gold oder Silber der Kathode allmählich in Form eines Spiegels an die Glaswand abgetragen, der die Farbe des Metalles in der Durchsicht zeigt: schwärzlich-grau, grün oder blau. Ist jedoch der Wasserstoff sauerstoffhaltig, tönt sich die Farbe der Spiegel immer mehr nach der der Oxyde oder Oxydule der betreffenden Metalle ab, je nach dem Sauerstoffgehalt der Füllung der Geisslerröhre.

Bei Weissglut ist diese Sauerstoffabsorption so rasch und kräftig, dass diese Erscheinung sogar zur Entfernung der letzten Reste von Sauerstoff in indifferenten Gasen dienen kann. R. Kremann.

367. Magnanini, G. — *„Ricerca dell' acido cloridrico libero nel succo gastrico."* (Untersuchung des gastrischen Saftes auf freie Salzsäure.) R. Acc. di Sc. Lett. ed Arti di Modena, 5, Serie III. 1904.

Es wird untersucht, ob die Zuckerinversionsmethode, die in anderen Fällen mit hübschem Erfolg vom Verf. angewandt wurde (gegipsten Weinen und Essiguntersuchung), zur sicheren Bestimmung von verhältnismässig kleinen Mengen freier Salzsäure in den Flüssigkeiten der Speien benutzbar ist. Die Versuche, welche quantitativ weiter fortgesetzt werden, führen den Verf. zum Schluss, dass man durch die polarimetrische Bestimmung der Zuckerinversion den Zweck ganz gut erreicht.

Modena, Inst. f. allg. Chem. d. Univ. M. G. Levi.

368. Giral Pereira, Jose. — *„Un medio sencillo de reconocer la presencia del plomo en los latones y bronces."* (Ein einfaches Mittel zur Erkennung des Bleis in Messing und in Bronzen.) An. de la Soc. esp. de fis. y quim., t. II, p. 303—304, Madrid, 1904.

Etwa ein halbes Gramm der Legierung wird mit Salpetersäure behandelt, von dem etwa vorhandenen Zinn oder Antimon abfiltriert und in der Wärme mit Cyankali bis zur Lösung des zuerst gebildeten Niederschlages behandelt. Einige weisse Flocken deuten die Anwesenheit von Blei bereits an. Die Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, und es bildet sich bei Anwesenheit von Blei ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Werner Mecklenburg.

Bücherbesprechungen.

369. Bakhuis Roozeboom, H. W. — *„Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Erstes Heft: Die Phasenlehre. Systeme*

aus einer Komponente. Zweites Heft: Systeme aus zwei Komponenten. (Erster Teil.)“ 221 und 467 S., Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1901 und 1904.

In einer Zeit, wo die Theorie der extrem verdünnten Lösungen einigermassen in den Hintergrund trat, um teilweise ihre Stelle der Theorie der nicht-verdünnten Lösungen einzuräumen, wurde in vielen Kreisen stets mehr das Bedürfnis gefühlt und die Frage rege nach einem Lehr- oder Handbuch, welches in übersichtlicher und zugleich erschöpfender Weise all dasjenige sammelte, was in den letzten Jahrzehnten an Material angehäuft war. Aber nicht nur eine rein kompilatorische Anordnung dieses Materials war es, was man verlangte, das Bedürfnis erstreckte sich vielmehr auf die logische Anordnung der verschiedenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte. Und welcher allgemeine Gesichtspunkt ist besser imstande, all das scheinbar Zerstreute zu einen und zu klassifizieren, als gerade die Phasenlehre?

Nicht ein Gesichtspunkt ist je imstande gewesen, in so ungezwungener und zugleich einfacher Weise ein natürliches System der verschiedensten physikalischen und chemischen Gleichgewichte zu liefern, als die von Gibbs geschaffene Phasenlehre. Und welcher Gelehrte war imstande, die genannte Aufgabe besser zu lösen, als Prof. Bakhuis Roozeboom, welcher sein ganzes Leben der Entwickelung der Phasenlehre gewidmet hat, und welchem wir es verdanken, dass die von Gibbs gegebene Theorie zu einem praktischen und theoretischen Hilfsmittel von der grössten Wichtigkeit geworden ist? Um so mehr, da auch Roozeboom selber, allein oder mit Hilfe seiner Schüler, das vorhandene Material so bedeutsam bereicherte, und so viele ältere, zerstreute Untersuchungen einte und aufklärte. Wir haben nur an die berühmten Untersuchungen über die Mischkristalle, über Eisen und Stahl, über die optischen Antipoden, etc. etc. zu erinnern.

Um den Chemiker und Studierenden nicht abzuschrecken, ist von mathematischen Entwickelungen fast völlig Abstand genommen; nur soviel ist jedesmal hinzugezogen, als eben unentbehrlich war — und das beschränkt sich freilich immer noch auf das ganz Elementare. Hauptsächlich wurde nur der allgemeine Verlauf der verschiedenen Gleichgewichtskurven, die allgemeine Begrenzung der Felder etc. ins Auge gefasst, und den quantitativen Verhältnissen nur insofern Rechnung getragen, als diese in den verschiedenen graphischen Darstellungen zum Ausdruck kommen. Und so wurde dann von der rechnerischen Behandlung der verschiedenen Kurven fast immer abgesehen und ein unbeschränkter Gebrauch gemacht von graphischen Darstellungen.

Dass diese Methode in letzter Linie die einzig richtige ist, um die chemische Wissenschaft weiter zu bringen, ist unzweifelhaft. Denn erst muss festgestellt werden, welche Gleichgewichte sich einstellen können, welche Phasen neben einander bestehen können, welches ihr Existenzgebiet ist, welche Übergänge jedesmal möglich sind, welche verschiedenen Fälle eintreten können. Und erst in zweiter Linie kommt der Mathematiker, welcher das derart untersuchte und durchmusterte Material weiter rechnerisch verfolgt, quantitativ abrundet und vielleicht noch einige Schlüsse zieht, welche vorher nicht ins Auge fielen; sowie neue Tatsachen vorhersagt, welche alsdann wiederum geprüft und in das System eingereiht werden können.

Also eine sehr nützliche Arbeitsteilung.

Das erste Heft — die Systeme aus einer Komponente umfassend — fängt mit einer historischen Einleitung an, und gibt alsdann die allgemeine

Theorie der Phasenlehre. Nachdem werden hintereinander die Systeme flüssig-gasförmig, fest-gasförmig, fest-flüssig eingehend erörtert. Weiter die Tripelpunkte, die Gleichgewichte zwischen zwei festen Phasen, die fliessenden Kristalle. Auch verschiedene Spezialfälle, wie die Gleichgewichte beim Phosphor, Cyan, Kohlenstoff; etc. etc.

Nur einige wenige Bemerkungen von untergeordneter Bedeutung. Ebenso wie die Wärmeabsorption Q durch $\Delta E + p \Delta V$ dargestellt wird, wird auch die Volumänderung immer mit ΔV bezeichnet und nicht mit dV, was eine unendlich kleine Grösse sein würde. Auf S. 43 wird gesagt, dass Planck einen allgemeinen thermodynamischen Beweis für die beiden Sätze von van't Hoff-Le Châtelier gegeben hat. Das ist nur insofern richtig, als auch Planck sich in seinem Beweise auf verdünnte Lösungen beschränkte. Der erste ganz allgemeine Beweis ist erst später (vom Referenten) gegeben. Auf S. 194 (Fussnote) wird angegeben, dass das gewöhnliche Eis H_2O sei, das Eis hingegen, welches bei höherem Druck entsteht, H_4O_2. Ich meine, dass dieses gerade umgekehrt ist. Das gewöhnliche Eis ist H_4O_2, das andere H_2O. Denn da das Volum von 18 g H_4O_2 beträchtlich grösser ist als dasjenige von 18 g H_2O, so werden bei Druckvermehrung sich die einfachen Moleküle auf Kosten der Doppelmoleküle vermehren. Dadurch kommt es auch, dass beim Gefrieren des nur teilweise (ca. $^4/_5$) doppelmolekularen Wassers das Volum sich noch um einiges vergrössert. Auch die Erscheinung der Maximaldichte bei 4° C wird dadurch leicht erklärlich.

Besonders wichtig ist aber das zweite Heft, die Systeme aus zwei Komponenten enthaltend. Es liegt davon jetzt der erste Teil fertig vor, ein starker Band von fast 500 Seiten. Sogar ein flüchtiger Blick auf den reichen Inhalt überzeugt uns sofort, dass hier der Schwerpunkt der ganzen Arbeit liegt. Was noch in weiteren Heften folgen wird, die Mischkristalle, die ternären Systeme, es sind natürlich alle sehr wichtige Gegenstände — aber was hier im vorliegenden Heft gegeben ist, ist gerade dasjenige, was in letzterer Zeit die Aufmerksamkeit der meisten Forscher in erster Linie in Anspruch nimmt. Man findet darin vieles vereint und in neuer, oft unerwarteter Weise beleuchtet, was seit Jahrzehnten als ein ziemlich inkohärentes „Konglomerat" zerstreut neben einander war. Und so hat Roozeboom seine volle Arbeitskraft und Liebe gerade diesem Teile zugewendet.

Nachdem die verschiedenen Fälle von p,x- und T,x-Kurven bei binären Gemischen untersucht und eingehend beschrieben sind, wendet sich der Verfasser der Beschreibung seiner bekannten Raumdarstellung zu, der p,T,x-Fläche, wenn neben Flüssigkeit und Dampf noch die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten. Die verschiedenartigsten Gleichgewichte werden ungezwungen an diesem Raummodell demonstriert und erschöpfend behandelt. Alsdann folgen verschiedene Methoden zur Bestimmung von Erstarrungskurven etc., mit vielen Beispielen. Die Schmelzkurven und die Theorie derselben fordern alsdann die Aufmerksamkeit des Lesers. Schliesslich werden die Umwandlungen in der kritischen Gegend näher untersucht, und es endet das inhaltreiche Buch mit einigen Bemerkungen über Polymorphie der Komponenten.

Bei der Erwähnung der Arbeiten der verschiedenen Forscher wirkt es höchst wohltuend, dass die Priorität immer gewissenhaft berücksichtigt wurde. So wird dem Verdienst des bekannten französischen Forschers Le Châtelier in mancher Hinsicht mehr Genüge getan als in vielen anderen

holländischen und deutschen Lehrbüchern. (Siehe z. B. bei den Schmelzkurven.)

Unwidersprechlich gehört die vorliegende Arbeit von Prof. Bakhuis Roozeboom zu den bedeutendsten Erscheinungen der letzteren Zeit, und dieselbe kann jedem, der tiefer in die Gleichgewichtslehre der verschiedenen neben einander bestehenden Phasen eindringen will, sowie jedem Studierenden aufs wärmste empfohlen werden. van Laar.

370. **Groth**, P. — „*Einleitung in die chemische Kristallographie.*“ Wilh. Engelmann, Leipzig, 1904. IV u. 80 S.

Der durch eigene Forschungen auf dem Gebiete der Kristallographie und Mineralogie wohl bekannte Verf. gibt in diesem kleinen Lehrbuche der allgemeinen chemischen Kristallographie eine Darstellung der bisher erkannten Beziehungen zwischen den Eigenschaften der kristallisierten Körper und ihrer chemischen Konstitution auf Grund einer bestimmten Anschauung über die Struktur der Kristalle.

Es wird zunächst die Kristallstruktur und deren Mannigfaltigkeiten, sodann die Polymorphie erörtert. Hieran schliesst sich eine Vergleichung der Kristallstruktur chemisch verwandter Körper (Morphotropie). Weiterhin wird die Isomorphie, und zwar die Übereinstimmung der Kristallstruktur chemisch analog konstituierter Verbindungen, die Beziehungen zwischen Kristallen und Lösungen isomorpher Körper sowie isomorphe Mischungen behandelt. Der Schluss ist den Molekülverbindungen, racemischen und optisch aktiven Körpern gewidmet.

Die Aussichten, die die chemische Kristallographie auf dem Gebiete der physikalischen Chemie eröffnet, werden dem Buche, das zugleich den Vorläufer für eine systematische und kritische Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen über die Kristallformen und sonstigen physikalischen Eigenschaften der kristallisierten Körper bildet, jedenfalls einen grossen Leserkreis sichern. A. Kolb.

371. **García Parreño**, Antonio. — „*Elementos de química analítica aplicada al ensayo y análisis de las substancias de origen mineral.*“ (Elemente der analytischen Chemie in ihrer Anwendung auf die Untersuchung und Bestimmung der Substanzen mineralischen Ursprungs.) II. Aufl., Madrid, 1904, 553 + X Seiten. Preis geh. 12 Pesetas = 9,60 Mark.

Das vorliegende Lehrbuch der analytischen Chemie ist dazu bestimmt, in den technischen, besonders den hüttenchemischen und metallurgischen Laboratorien als Führer zu dienen. Im ersten Teile werden die wichtigsten chemischen und physikalischen Operationen, welche für die Analyse in Betracht kommen, sowie die wichtigsten Reagenzien besprochen (p. 1—67). Im zweiten, dem Hauptteile, werden die wichtigeren Elemente, ihr Vorkommen als Natur- und Kunstprodukt und die alten, bewährten Methoden ihrer qualitativen und quantitativen Bestimmung behandelt. Besondere Vorschriften hat der Ref. bei der Durchsicht des Buches nicht gefunden; die neueren Arbeiten über analytische Chemie sind zum grossen Teile nicht berücksichtigt. Die Darstellung ist elementar gehalten und leicht verständlich. Das Werk dürfte also dem Zwecke, zu dem es geschrieben ist, wohl entsprechen; für weitere Kreise hat es indessen wenig Interesse. Bemerkt sei noch, dass die wichtigeren chemischen Apparate und Versuchsanordnungen in 36 Figuren auf zwei besonderen Tafeln wiedergegeben sind. Werner Mecklenburg.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 1. April 1905. No. 7.

Physik.

372. Gockel, A. — *„Radioaktive Emanationen in der Atmosphäre."* Physik. ZS., V, p. 591—594, 1904.

Der Verf. hat nach der Methode von Elster und Geitel den Gehalt der Atmosphäre an radioaktiver Emanation in Freiburg (Schweiz) während 11 aufeinanderfolgender Monate bestimmt. Die hauptsächlichsten Resultate sind:

1. Der Emanationsgehalt A ist in Freiburg im Mittel 84, also $4^1/_2$ mal so gross wie in Wolfenbüttel. Der Maximalwert 420 wurde bei Föhn erreicht.
2. Der Emanationsgehalt erreicht täglich ein Maximum in den Nachmittagsstunden.
3. Der Emanationsgehalt steigt bei antizyklonaler Wetterlage.

Im übrigen liess sich eine Abhängigkeit von meteorologischen Faktoren und Jahreszeit bis jetzt nicht feststellen.

Freiburg (Schweiz). Autoreferat.

373. Gockel, A. — *„Über die in Thermalquellen enthaltene Emanation."* Physik. ZS., V, p. 594, 1904.

Verf. fand in den Quellgasen von Baden (Schweiz) sehr beträchtliche Mengen radioaktiver Emanation. Der Emanationsgehalt des Wassers selbst war nicht sehr erheblich, die Emanation entweicht also mit den aufsteigenden Gasblasen. Mit weiteren Untersuchungen auch bezüglich der Quellen von Leuk, Ragaz und Tarasp ist der Verf. noch beschäftigt.

Freiburg (Schweiz). Autoreferat.

374. Bose, E. — *„Zur Chemie der Kathodenstrahlen."* (Vortrag, gehalten auf der Versammlung der deutschen Bunsengesellschaft zu Bonn 1904.) ZS. f. Elektrochem., 10, p. 588—593, 1904.

Der Verf. geht von der Frage aus, welche Stelle in bezug auf den Entladungsvorgang bei der Elektrolyse eine unangreifbare Elektrode spielt. Die Vorstellung liegt nahe, dass z. B. eine unangreifbare Kathode nur den Zweck hat, die notwendigen negativen Elektronen zu liefern. Man muss demnach den gleichen elektrolytischen Effekt erreichen, wenn man auf irgend eine andere Weise dem Elektrolyten negative Elektronen zuführt, z. B. durch elektrische Strömung in Gasen, am besten durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen. Quantitativ ist über die Wirkung der letzteren nichts bekannt; es müsste vor allem das Faradaysche Gesetz in bezug auf die von den Kathodenstrahlen mitgeführte Elektrizitätsmenge erfüllt sein. Bei den Versuchen des Verf. soll also ein Elektrolyt mit Kathodenstrahlen möglichst stark bestrahlt, die mitgeführte Elektrizitätsmenge gemessen und die chemisch umgesetze Menge bestimmt werden. Metallsalzlösungen sind nicht zu gebrauchen wegen des möglichen Einwandes, dass nach Abscheidung einer geringen Metallschicht gewöhnliche Elektrolyse zwischen Metallelektroden stattfindet. Ferner muss die Lösung geringen Dampfdruck haben, damit überhaupt die Erzeugung von Kathodenstrahlen möglich ist; es werden deshalb ganz konzentrierte Lösungen von Ätzalkalien benutzt, bei denen Elektrolyse an der Kathode einfach Wasserstoffausscheidung bewirkt.

Die Versuchsanordnung ist folgende: Ein Entladungsrohr enthält die Flüssigkeit mit grosser Oberfläche; der Raum über derselben kann von aussen durch Teslaentladungen intensiv mit Kathodenstrahlen gefüllt werden. Durch eine in den Boden des Rohres eingeschmolzene, in der Flüssigkeit befindliche Elektrode, wird die Elektrizität zur Erde abgeleitet. Das Entladungsrohr steht mit der Pumpe in Verbindung, wobei beim Auspumpen das sich bei dem Versuch entwickelnde Gas aufgefangen wird. Die Elektrizitätsmenge wird durch ein in die Erdleitung eingeschaltetes unter geringem Druck stehendes und dadurch sehr empfindliches Wasserstoffvoltameter gemessen. Das aus dem Entladungsrohr entwickelte Gas enthält durch Dissoziation von Wasserdampf Knallgas; dieses wird durch Verpuffung entfernt; der übrig bleibende Wasserstoff wird bestimmt; dies ist nun weit mehr als durch Vergleich mit dem Wasserstoffvoltameter dem Faradayschen Gesetz entspricht, etwa 2 bis 20 mal so viel, wobei die Menge mit der Intensität der Entladungen zunimmt. Es finden also zwei verschiedene sich übereinander lagernde Wirkungen der Kathodenstrahlen statt, einmal die wohl dem Faradayschen Gesetz entsprechende reduzierende, und dann eine andere, hervorgerufen durch die kinetische Energie der mit den Kathodenstrahlen transportierten Masse. Eine annähernde Berechnung zeigt, dass diese kinetische Energie durch Zertrümmern von Wassermolekülen etwa 15 000 mal so viel Wasser zu zersetzen imstande wäre, als die mitgeführte Elektrizitätsmenge. Der grösste Teil der kinetischen Energie wird allerdings nur in Wärme verwandelt werden. Der bei der Wasserzerspaltung entstehende Sauerstoff löst sich dann weit stärker im Elektrolyten als der Wasserstoff und daher rührt der gefundene Überschuss an letzterem. In der Tat enthält der Elektrolyt nach dem Versuch gelösten Sauerstoff.

Es lässt sich also auf dem eingeschlagenen Wege die Frage nach der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes an der Grenzfläche Elektrolyt-Kathodenstrahl noch nicht entscheiden, was indes das grosse Interesse der angestellten Versuche in keiner Weise beeinträchtigen kann.

G. Just.

375. Schmidt, G. N. St. — *„Über den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium.“* Inaug.-Diss., Bonn; im Auszuge Ann. d. Phys., Bd. 13, p. 747—769, 1904.

Die Gesamtresultate dieser Arbeit sind vom Verf. mit folgenden Worten zusammengefasst: Die Absorption des Wasserstoffgases durch Palladium verläuft über 140° C. analog den meisten anderen Absorptionserscheinungen, d. h. sie nimmt mit dem Drucke zu und mit der Temperatur ab. Die Diffusion nimmt mit der Temperatur und dem Drucke zu, und zwar mit der ersteren höchstwahrscheinlich quadratisch, mit dem letzteren linear.

Unter 140° C. gilt dies nicht. Hier treten Unregelmässigkeiten ein. Da man sich den Verlauf der Diffusion eines Gases durch einen festen Körper so zu denken hat, daß zuerst Adsorption stattfindet, dann Absorption und schliesslich Diffusion folgt, so kann überhaupt Diffusion nur dann stattfinden, wenn das Gas von dem festen Körper vorher adsorbiert worden ist; dies tritt nur ein, wenn zwischen beiden eine gewisse Affinität besteht. Es ist daher anzunehmen, dass unter 140° C. zwischen Palladium und Wasserstoff keine derartige Affinität besteht. Diese tritt erst bei höherer Temperatur auf und mit ihr Adsorption. Analoga hierfür finden wir in

der Chemie; so z. B. lagern Kohlenstoff und Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur ruhig nebeneinander, ohne sich gegenseitig merklich zu beeinflussen, während sie sich bei höherer Temperatur zu CN vereinigen.

Winkelmann hat in seinen Arbeiten über die Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium und Platin (Ann. d. Phys. 8, p. 388) gefunden, dass die diffundierten Gasmengen nicht proportional dem Druck sind, sondern mit abnehmendem Druck relativ grösser werden. Er erklärt dies durch die Annahme, dass bei der Diffusion eine Dissoziation des Wasserstoffmoleküles eintritt und dass nur die Wasserstoffatome diffundieren, was eine Verringerung des wirksamen Druckes bedinge. Der treibende Druck ist nun aber von der Differenz der auf beiden Seiten des durchlässigen Körpers adsorbierten Gasmengen abhängig. Die diffundierenden Mengen sind dieser Differenz proportional. Da aber überhaupt noch nicht nachgewiesen ist, dass diese Differenz dem Drucke genau proportional ist, sondern alle Beobachtungen dafür sprechen, dass sie mehr oder weniger abweicht, so ergibt sich notwendig, dass die diffundierten Mengen auch dem Drucke nicht genau proportional sind. Es scheint demnach die Annahme, dass durch Dissoziation des Wasserstoffmoleküls der treibende Druck sich verändere, zur Erklärung der erwähnten Unregelmässigkeiten nicht nötig. Rudolphi.

376. Schmidlin, J. — *„L'action des basses températures sur les matières colorantes."* C. R., t. 139, p. 731—732, 1904.

On constate qu'un grand nombre de matières colorantes (Bleu de méthylène, vert malachite) en solution alcoolique ne subissent aucun changement au point de vue coloration.

Pour les fuchsines on constate un affaiblissement notable de la couleur; par contre la fluorescence de ces corps, faible à la température ordinaire apparaît plus nettement, gâce à la diminution de la coloration.

Ces faits sont d'accord avec la théorie de Stokes qui admet que la couleur de fluorescence se produit tout autrement que la couleur de transparence. C. Marie.

Stöchiometrie.

377. Hentschel, W. — *„Theoretische Betrachtungen über den Ursprung und das Wesen der chemischen Elemente."* Journ. f. prakt. Chem., Bd. 69, p. 187—192, 1904.

Durch die Entdeckung der radioaktiven Elemente sieht der Verf. seine vor 15 Jahren (Ein naturphilosophisches Problem, W. Hentschel, 1899, Leipzig, Fritsch' Verlag) ausgesprochenen Gedanken bestätigt, dass man die Materie als eine Häufung strahlender Energie ansehen müsse. Über den Ursprung der Elemente macht sich der Verf. folgendes Bild. Die Elemente sind Äquivalente komplexer Energiequanten und entsprechen der inneren Arbeit dynamischer Bewegungen. Der mit jeder Bewegung verbundene Energieverlust verleiht dem Massenteilchen grössere Schwere, sowie spezifische chemisch-physikalische Activität. Auch der Äther besitzt stoffliche Eigenschaften. Ähnlich den früheren geologischen Perioden sind in der Welt der Atome Zeitalter vorausgegangen, in welchen sich unsere heutigen Elemente als Knotenpunkte grösserer Festigkeit gebildet haben. Dass dieser Prozess noch nicht zu Ende gegangen ist, beweist die Spaltung des Radiums in Helium + einem Quantum strahlender Energie. H. Grossmann.

378. Clarke, F. W., **Moissan,** H., **Seubert,** K. und **Thorpe,** T. E. — *„Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses."* ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 43, p. 1—6; ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 602—607 etc., 1905.

Die Tätigkeit auf dem Gebiet der Atomgewichtsbestimmungen war im Jahre 1904 eine recht rege; es lagen Arbeiten über die Atomgewichte folgender Elemente vor: Beryllium, Indium, Jod, Stickstoff, Rubidium, Samarium, Thorium und Wolfram. Doch sind nur bei 4 Elementen gegenüber der Atomgewichtstabelle von 1904 (Beilage zu Heft 6, Bd. I des Physik.-chem. Contralbl.) Änderungen vorgenommen worden. Die jetzt festgesetzten Werte sind:

		O = 16	H = 1
Indium	In	115	114,1
Jod	J	126,97	126,01
Rubidium . . .	Rb	85,5	84,9
Samarium . . .	Sa	150,3	149,2

Die Reihe der auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Atomgewichte wurde sorgfältig nachgerechnet, es erscheinen infolgedessen in ihr folgende kleine Abänderungen: Calcium jetzt 39,7, Erbium 164,7, Gadolimium 154,8, Germanium 72, Kalium 38,85, Kobalt 58,55, Schwefel 31,82, Silber 107,11.

Zum Schluss wird die Frage nach der Norm der Atomgewichte diskutiert und ausgeführt, dass es der Kommission als das beste erschienen sei, die Wünsche beider Parteien anzuerkennen und eine doppelte Tabelle zu veröffentlichen. Rudolphi.

379. Ostwald, W. — *„Bemerkungen zu dem vorstehenden Bericht."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 608, 1905.

An die Wiedergabe des Berichtes des Atomgewichtsausschusses (s. vorsteh. Ref.) schliesst Verf. diese Bemerkungen an, in denen er ernstesten Einspruch erhebt sowohl gegen das Verfahren des Ausschusses, die doppelte Tabelle zu veröffentlichen, wie auch gegen die Gründe, die er dafür geltend mache. Rudolphi.

380. McIntosh, D. — *„The Basic Properties and the Quadrivalence of Oxygen."* Jour. Am. Chem. Soc., 27, p. 26, 1905.

The author describes experiments on the production of compounds of hydrobromic and hydriodic acids with organic bodies containing oxygen. Salts of methyl alcohol and methyl ether, with the acid mentioned above, were obtained and analysed. One molecule of the organic substance invariably united with one molecule of the halide acid; so the oxygen must be looked on as a tetrad. The author concludes from these experiments and those of Archibald and McIntosh (Jour. Chem. Soc., London, 85, 919, 1904) that, „we must, for the present, regard six as the highest valency of oxygen, a number which agrees perfectly with its position in the sixth column of the periodic table".

(Eing. 6. Februar 1905.) Author.

381. Vaubel, Wilhelm. — *„Über die Molekulargrösse der Verbindungen im flüssigen Zustande."* Journ. f. prakt. Chem., Bd. 69, p. 138—144, 1904.

Die nach der Methode von Schiff, Eötvös und Ramsay und Shields (Oberflächenspannung), J. Traube (Berechnung aus der Dichte und dem

Co-Volumen), Longinescu (Berechnung aus der absoluten Siedetemperatur und der Dichte), Vaubel (Berechnung aus der Verdampfungswärme und dem Gravitationsfaktor), Vernon (Ableitung aus den Siedepunkten) erhaltenen Werte der Molekulargrösse flüssiger Stoffe stimmen trotz einzelner Abweichungen, die auf der Veränderlichkeit der in den einzelnen Formeln als konstant angenommenen Werte beruhen, im ganzen gut überein.

Auffällig hoch ist der Assoziationsfaktor des Wassers, der organischen Hydroxylverbindungen und der wasserfreien Blausäure.

Grossmann.

382. Vaubel, Wilhelm. — „*Über die Beziehungen zwischen den Grössen der Molekularkomplexe und den Ausdehnungskoeffizienten in den verschiedenen Aggregatzuständen.*" Journ. f. prakt. Chem., Bd. 69, p. 503 bis 509, 1904.

Für dem Verflüssigungspunkte nahe Gebiete gelten weder das Gay-Lussacsche noch das Daltonsche Gesetz der Gase.

Ausgehend von dem Unterschied, welcher zwischen der Bewegung der Einzelatome im Molekül und der Eigenbewegung des ganzen Moleküls besteht, nimmt der Verf. entsprechend der Grösse des Molekularkomplexes modifizierte Molekularbewegungen an. Für 1 atomige Gase bestehen diese Unterschiede übrigens nicht.

Die Molekularbewegungen und die durch sie verursachten Ausdehnungskoeffizienten müssen in der gasförmigen und flüssigen Phase in direktem Verhältnis zur Molekulargrösse stehen. Aus dem Verhältnis der Ausdehnungskoeffizienten lassen sich demnach für verschiedene Flüssigkeiten ableiten, wie viel Gasmoleküle in den Flüssigkeitsmolekülen vereinigt sind.

Die experimentelle Prüfung ergab Übereinstimmung mit der Theorie bei Cl_2, Br_2, P_4, Bi, H_2O, CH_3OH usw. Meist jedoch sind die aus den Ausdehnungskoeffizienten berechneten Werte zu hoch und werden durch Einflüsse der Konstitution modifiziert.

Die vom Verf. vorgeschlagenen Korrektionsglieder der Ausdehnungskoeffizienten sind zum Teil nicht bestimmbar.

An festen Körpern und Salzlösungen haben sich Regelmässigkeiten der angeführten Art bisher nicht ergeben. H. Grossmann.

383. Mills, J. E. — „*Molecular Attraction.* (*Second Paper*)." Jour. Phys. Chem., Vol. VIII, p. 593—637, 1904.

It seemed probable that the total kinetic energy of a molecule of a liquid was equal to the total kinetic energy of a molecule of its vapor, and that the internal latent heat of vaporization was expended solely in overcoming the attractive forces between the molecules. On the further assumption that the molecular attractive force varied inversely as the square of the distance apart of the molecules, the equation,

$$\frac{L - E_1}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}} = \text{Constant},$$

was deduced. This equation was tested for the substances shown below, the measurements of Drs. Ramsay and Young and of Dr. Young being employed. (L represente heat of vaporization, E_1 the energy spent in over coming external pressure, d and D the density of liquid and vapor respectively. The constant we have called μ^1.)

Table.

Temperature	Ethyl oxide	Di-iso-propyl	Di-iso-butyl	Iso-pentane	Normal pentane	Normal hexane	Normal heptane	Normal octane	Benzene	Hexa-methylene
Mean value	104,4	98,0	88,7	105,4	109,0	101,7	98,4	92,85	109,5	103,6
0°	106,5	97,8	89,1	107,2	111,1	103,6	99,6	97,5	109,8	102,6
10	105,6	—	—	104,8	—	—	—	—	—	—
20	104,4	—	—	104,5	—	—	—	—	—	—
30	103,9	—	—	104,1	107,6	—	—	—	—	—
40	103,5	—	—	104,3	108,5	—	—	—	—	—
50	103,4	98,6	—	104,5	109,3	—	—	—	—	—
60	103,4	98,7	—	104,7	109,5	102,4	—	—	—	—
70	103,5	99,0	—	104,6	109,6	102,7	100,3	—	—	—
80	103,5	98,4	—	105,2	109,7	103,0	99,4	—	107,8	—
90	103,9	98,2	90,4	105,5	109,9	103,0	99,1	—	107,8	105,6
100	103,5	97,8	88,7	105,8	109,9	103,3	99,0	—	108,1	104,8
110	104,7	97,4	87,0	106,0	110,4	103,7	98,9	—	108,3	104,1
120	104,8	97,6	85,8	106,3	111,1	103,6	98,3	91,2	108,6	103,3
130	104,9	97,7	85,0	106,5	111,0	103,5	97,8	91,4	108,8	102,5
140	105,5	97,7	84,9	106,7	110,5	103,2	97,5	91,8	109,1	102,1
150	105,3	99,7	84,6	106,9	110,5	103,1	97,2	92,1	109,4	102,2
160	104,4	97,7	85,1	106,7	110,3	102,5	97,5	92,8	109,5	102,7
170	103,0	97,7	85,7	105,5	110,3	102,4	97,7	92,8	109,8	103,1
180	101,0	98,0	86,2	103,4	109,8	102,6	98,5	92,9	110,0	103,4
190	106,3	98,1	86,8	187,4° 96,6	106,3	102,8	98,9	93,1	110,4	102,9
200	193° 114,5	98,1	87,0	—	197,15° 98,8	102,7	99,2	93,3	110,5	103,1
210	—	97,3	87,3	—	—	102,1	99,7	93,9	110,5	103,5
220	—	94,8	87,9	—	—	101,1	99,7	93,6	110,7	104,2
230	—	225° 92,0	88,6	—	—	98,0	99,8	93,9	111,1	104,6
240	—	—	89,0	—	—	234° 94,2	99,8	93,7	110,6	104,6
250	—	—	89,5	—	—	—	99,3	94,2	110,3	104,9
260	—	—	89,4	—	—	—	96,6	94,6	110,0	104,7
270	—	—	87,6	—	—	—	266,5° 90,8	94,3	110,0	103,4
280	—	—	274° 86,4	—	—	—	—	93,4	107,8	279° 98,1
290	—	—	—	—	—	—	—	91,0	—	—
Critic'l temp.	194°	227,35°	276,8°	187,8°	197,2°	234,8°	266,9°	296,2°	288,5°	279,95°

Table (Continued).

Temperature	Fluo-benzene	Chlor-benzene	Brom-benzene	Iodo-benzene	Carbon tetra-chloride	Stannic chloride	Water	Methyl alcohol	Ethyl alcohol	Propyl alcohol	Acetic acid
Mean value	85,7	81,0	56,1	44,2	44,3	26,0	556,0	302,3	240,1	199,2	—
0	84,6	81,6	—	—	43,53	26,20	585,7	304,7	232,8	203,1	—
10	—	—	—	—	—	—	580,1	306,0	235,4	—	—
20	—	—	—	—	—	—	575,2	306,6	237,4	—	81,3
30	—	—	58,74	44,99	—	—	570,7	307,9	239,9	—	83,8
40	—	—	—	—	—	—	566,6	307,4	241,7	—	86,1
50	—	—	—	—	—	—	563,0	308,3	242,4	—	87,8
60	—	—	—	—	—	—	559,9	308,0	243,6	—	90,4
70	—	—	—	—	—	—	556,9	308,1	244,1	—	92,2
80	86,8	—	—	—	—	—	554,5	307,8	244,9	199,9	94,7
90	87,2	—	—	—	43,52	—	552,4	307,1	244,6	199,2	96,4
100	86,9	—	56,93	44,65	43,58	26,45	550,6	306,3	244,8	197,6	98,5
110	86,7	—	—	—	43,58	26,34	549,5	306,0	242,7	196,2	100,7
120	86,3	—	—	—	43,64	26,24	548,6	305,4	242,1	193,6	104,3
130	85,7	79,5	—	—	43,67	26,16	547,8	304,5	241,0	191,3	104,9
140	85,0	80,3	—	—	43,79	26,00	547,6	304,1	241,0	191,1	105,5
150	84,6	81,1	—	—	43,79	25,82	547,3	301,3	241,1	187,8	106,6
160	84,7	80,8	54,09	—	43,83	25,68	547,8	303,1	229,8	185,6	107,9
170	84,7	81,3	54,48	—	43,86	25,46	548,7	302,3	238,2	184,1	111,7
180	84,7	81,2	54,98	—	43,92	25,13	550,4	300,9	236,5	182,7	111,3
190	84,8	81,3	55,21	41,87	44,00	24,84	551,8	300,8	233,3	180,4	113,3
200	84,7	81,3	55,45	42,66	44,16	24,68	553,9	299,3	230,0	178,6	115,4
210	85,1	81,6	55,91	43,06	44,34	24,45	556,4	295,4	226,3	176,6	117,5
220	85,5	81,8	55,87	43,64	44,55	24,20	559,1	287,6	223,0	173,2	119,1
230	85,8	82,3	56,25	43,73	44,76	23,96	563,0	276,5	219,7	168,8	121,5
240	86,2	83,1	56,19	44,03	44,94	23,63	553,6	238,5° 259,4	209,2	164,1	124,1
250	86,6	83,6	56,44	44,38	45,16	23,35	551,0	—	242,5° 197,2	160,2	126,4
260	86,8	84,3	56,92	44,68	44,99	22,96	544,9	—	—	157,0	128,4
270	86,3	84,9	57,15	45,10	44,47	22,47	535,5	—	—	—	130,0
280	84,7	—	—	—	43,90	22,15	—	—	—	—	131,5
290	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	131,2
Critic'l temp.	286,55°	360,7°	397°	448°	283,15°	318,7°	365°	240°	243,6°	263,7°	321,65°

In the detailed discussion of the results nearly all of the divergences from the mean constants were satisfactorily, explained and the truth of the equation would appear to be established beyond doubt. It seems reasonable to conclude therefore that the cohesive force between the molecules of a liquid obeys a law exactly similar to the law of gravitation.

To the associated substances the equation was not supposed applicable. But within wide limits the agreement of these substances, acetic acid excepted, is such as to suggest the conclusion that the molecular association with which we are there dealing is caused by the molecular attraction whose law we are considering.

(Eing. 6. Februar 1905.) Author.

384. **Kipping**, F. S. and **Salway**, H. S. — „*The Arrangement in Space of the Groups Combined with the Tervalent Nitrogen Atom.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 438—455, 1904.

The Hantzsch and Werner hypothesis regarding the tervalent nitrogen atom indicates the existence of enantiomorphously related isomerides in compounds of the type $NR_1R_2R_3$, and one of the objects of this investigation was either to isolate, if possible, such isomerides, or to demonstrate their non-existence.

The method involving the use of an externally compensated acid chloride, successfully employed by Kipping and Hall (Trans. Chem. Soc., 79, p. 444, 1901) for the detection, in bases, of asymmetry due to a carbon atom, was applied in a number of instances where the asymmetry, if any, of the base, must be due to tervalent nitrogen, but no evidence of the existence of isomerides was obtained.

The cases examined were those of the action of dl-benzylmethylacetylchloride on methylaniline, p-toluidine, benzylaniline, and phenylhydrazine. p-Toluidine and benzylaniline also gave negative results with optically active benzylmethylacetyl chloride.

Further, the introduction — into the base — of a second centre of asymmetry does not render possible any separation of isomerides from the products of the interaction of d-benzylmethylacetyl chloride and l-menthylamine, d-hydrindamine, l-methylhydrindamine, and l-phenylethylamine, respectively.

If enantiomorphously related derivatives of tervalent nitrogen were really capable of existence this process would in all likelihood yield positive results.

The results obtained indicate that the three radicles, together with the tervalent nitrogen atom are situated in one plane; that two of the radicles are symmetrically arranged with regard to the third, and that in all probability this is true of any two, that is to say the whole arrangement is the most symmetrical possible.

Assuming that the syn- and anti-forms of oximes are structural isomerides:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! C : NOH \quad \text{and} \quad \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} NH \\ | \\ O \end{matrix}$$

that having the latter structure should exist in enantiomorphously related forms, but in the two cases studied, viz. those of the action of benzylmethylacetyl chloride on benzoinoxime and α-benzaldoxime respectively, the reaction was found to proceed abnormally, yielding a variety of products.

dl-Benzylmethylacetyl chloride gives, with dl-hydrindamine, two isomeric dl-benzylmethylacetohydrindamides, which can be easily separated; these two compounds melt at 110—111 ° and 119,5 ° respectively, and their formation affords proof of the asymmetry of the hydrindamine molecule.

d-Benzylmethylacetyl chloride and dl-hydrindamine give a mixture of the isomeric amides d A d B and d A l B, from which the derivative of the d-base is easily isolated; the enantiomorphously related components of dl-α-phenylethylamine may be separated in a similar manner.

E. W. Lewis.

385. Sommerfeldt, E. — *„Zur Unterscheidung von Doppelsalzen und Mischkristallen."* Centralbl. f. Min., p. 641—654, 1904.

Der Verf. versucht in dieser Arbeit den Standpunkt von Barchet (siehe dieses Centralbl., Bd. I, No. 1208), dass sich nämlich unbeschränkte Mischbarkeit und Doppelsalzbildung ausschliessen, gegen die gegenteilige Auffassung von Hollmann (siehe dieses Centralbl., Bd. I, No. 1209) zu verteidigen. — Im speziellen Fall nimmt Hollmann in der Mischungsreihe $MgSO_4 \cdot 7aq$ — $ZnSO_4 \cdot 7aq$ zwei Doppelsalze 1 : 1 und 2 : 1 an.

d'Ans.

386. Findlay, A. — *„Freezing Point Curves of Dynamic Isomerides: Ammonium Thiocyanate and Thiocarbamide."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 403—412, 1904.

The paper is put forward as a contribution to a knowledge of the relationships existing between dynamic isomerides from the point of view of the phase rule.

The phenomena observed, when the fusion and solidification of pairs of dynamic isomerides are studied, will vary according as reversible isomeric transformation takes place with measurable velocity at temperatures in the neighbourhood of the melting-points, or only at some higher temperature. The relation between the speed of transformation and the time required to carry out the determination will also have its effect.

The velocity of transformation of the isomeride dealt with in the present paper is comparatively slow at temperatures below 140 °.

The freezing-point curve of ammonium thiocyanate (m. p. 149°) and thiocarbamide (m. p. above 177 °) is of the simplest form, consisting of two branches meeting at a eutectic point (104,3 °). The melting-points here given can only be taken as approximate on account of the occurrence of isomeric transformation.

The simple form of the freezing-point curve indicates that no compound of the two isomerides is formed which is stable at temperatures on the curve, and this conclusion is supported by an examination of the form of the cooling-curve, as well as by analysis of the solid phase.

The „natural" freezing-point is 114°—115 °, the stable solid form being ammonium thiocyanate. The equilibrium point in the liquid phase is independent of temperature, hence the transformation of ammonium thiocyanate into thiocarbamide and vice versâ does not appear to be accompanied by any heat effect.

The „stability limits" (Knorr. Annalen, 293, p. 88, 1896) of dynamic isomerides (including desmotropic forms) are defined by the author as the natural freezing point and the eutectic point for the stable and unstable forms respectively.

E. W. Lewis.

387. **Young**, S. W. and **Sloan**, W. H. — *„A Modification of the Freezing-point Method."* J. Americ. Chem. Soc., XXVI, 913, 1904.

A method for obtaining equilibrium with melting ice, in which the ice is frozen on to a frame and used as a stirrer. Results are given which agree well with standard results.

Stanford University, California. (Eing. 27. Jan. 1905.)

Author.

388. **Barnes**, H. T., **Archibald**, E. H. and **McIntosh**, D. — *„Molecular Weight Determinations by Means of Platinum Thermometers."* Jour. Am. Chem. Soc., 27, p. 47, 1905.

The authors describe a differential method of determination of the rise in boiling point by means of resistance thermometers and a Carey-Foster bridge. The thermometers are placed in two boiling tubes with attached condensers. One thermometer is kept at a constant temperature by means of the boiling solvent, while the temperature of the other varies as the substance, whose molecular weight is to be determined, is added. The temperature difference is noted, and the molecular weight calculated in the usual way. A diagram of the apparatus and numbers obtained with KCl, etc., are given.

(Eing. 6. Februar 1905.) Author (McIntosh).

389. **Küster**, F. W. — *„Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an ‚festen Lösungen'. 3. Mitteilung. Die isomorphen Mischungen von p-Dichlorbenzol mit p-Dibrombenzol und von s-Trichlorphenol mit s-Tribromphenol."* Mit 5 Figuren im Text. ZS. f. physik. Chem., 50, p. 65—80, 1904.

Die beiden zuerst genannten Stoffe bilden eine vollständige isomorphe Mischungsreihe, jedoch erstarren die verschieden zusammengesetzten Schmelzen nicht ganz homogen. Untersucht wurde die Löslichkeit der isomorphen Gemische in schwach mit Wasser versetztem Alkohol.

Die Stoffe lösen sich mit normalem Molekulargewicht, jedoch ist das Verhältnis Chlorid im Kristall zu Chlorid in Lösung ziemlich konstant, während sich das Verhältnis Bromid im Kristall zu Bromid in Lösung stark ändert. Es wäre verfrüht, hieraus ohne weiteres Schlüsse auf die Grösse der Kristallmolekeln zu ziehen, wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden soll. Die Gesamtlöslichkeit dieser isomorphen Gemische erweist sich als eine geradlinige Funktion ihrer molekularprozentischen Zusammensetzung.

s-Trichlorphenol und s-Tribromphenol gaben wider Erwarten eine aus zwei geraden Linien zusammengesetzte Schmelzpunktkurve, die geraden schneiden sich bei 30 Mol.-$^0/_0$ Tribromid in einem Minimum. Aus wässerig-methylalkoholischer Lösung liefern beide Stoffe bei 25^0 eine isodimorphe Mischungsreihe mit 0 bis 16,3 und mit 62,3 bis 100 Mol.-$^0/_0$ Tribromid. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Reihen sind kompliziert und sehr interessant.

Das Tribromid erleidet durch isomorphe Zumischung des Trichlorides keine Löslichkeits**verminderung**, sondern eine beträchtliche Löslichkeits**erhöhung**. Diese auffallende Tatsache lässt sich dadurch erklären, dass Bromid und Chlorid in Lösung Komplexe bilden; es ist ja bekannt, dass Phenole zur Komplexbildung neigen. Setzt man diese Komplexbildung in Rechnung, so ergibt sich für das Bromid eine normale Löslichkeitsverminderung durch das Chlorid.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände ergibt sich, dass die Konzentrationsverhältnisse von Chlorid und Bromid in Kristallen und Lösungen nahezu unabhängig von der Zusammensetzung der Mischkristalle sind, dass also auch hier der einfachsten Annahme nichts im Wege steht, den Kristallmolekeln dieselbe Grösse zuzuschreiben, wie den gelösten und vergasten Molekeln. Autoreferat.

390. Muñoz del Castillo, José. — „*Tres procedimientos para obtener disoluciones gaseosas.*" (Drei Methoden zur Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 272—275, Madrid, 1904.

Um ein Gas in einer Flüssigkeit aufzulösen, schlägt der Verf. drei auf demselben Prinzipe beruhende Methoden vor:

I. Er lässt die Lösungsflüssigkeit durch einen ganz analog der Wasserstrahlluftpumpe gebauten Apparat laufen, wobei der dünne Strahl der Flüssigkeit das zu lösende Gas an sich reisst wie der Wasserstrahl in der Pumpe die Luft.

II. Er spritzt die Lösungsflüssigkeit gegen eine mit der Höhlung zum Flüssigkeitsstrahl gewendete uhrglasförmige Scheibe, welche sich in dem grossen, mit dem Gase erfüllten Absorptionsgefäss befindet. Die Flüssigkeit läuft dann in sehr dünner Schicht nach allen Seiten vom Uhrglase ab und sättigt sich dabei mit dem Gase.

III. Er leitet einen richtig regulierten Gasstrom und spritzt in geeigneter Richtung zu ihm durch einen Zerstäuber einen feinen Regen des Lösungsmittels in das Absorptionsgefäss.

Betreffs der Anordnung der Apparate im einzelnen sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Werner Mecklenburg.

391. Meyerhoffer, W. — „*The breaks in the solubility curves.*" Journ. of physiol. Chem., 8, p. 571, 1904.

Verf. weist darauf hin, dass Gay-Lussac (Ann. chim. phys., **11**, 313, 1819) die Bedeutung des löslichen Maximums beim Na_2SO_4 nicht erfasst hat und dies erst H. Kopp vorbehalten war. Er zitiert eine fernere Abhandlung von Gay-Lussac (Ann. chim. phys., 70, 402, 1839), die auch in anderer Hinsicht sehr interessant ist, und die die Frage nach der abnehmenden Löslichkeit beim Chlor behandelt. Aus derselben ergibt sich, dass Gay-Lussac der richtigen Auffassung schon sehr nahe war.

(Eing. 3. Febr. 1905.) Autoreferat.

392. Seidell, A. and **Smith**, J. G. — „*The Solubility of Calcium Sulphate in Solutions of Nitrates.*" Jour. of Phys. Chem., 8, p. 493 ff., 1904.

Tables and curves are given showing the solubility of calcium sulphate in solutions of sodium nitrate, potassium nitrate, magnesium nitrate and calcium nitrate at 25° Centigrade. With sodium nitrate the solubility of the calcium sulphate at first gradually increases to 9,282 grams per liter in a solution of about 30 per cent sodium nitrate, beyond which the solubility decreases to 7,238 grams in a 65,5 per cent solution. With potassium nitrate the solubility increases to 8,69 grams calcium sulphate per liter in a solution of 20 per cent potassium nitrate; beyond this concentration the double salt of potassium and calcium sulphate separates. In solutions of magnesium nitrate there appears to be no maximum point. A magnesium nitrate solution of 51,4 per cent concentration dissolves 15,04 grams of calcium sulphate per liter. In solutions of calcium nitrate

the solubility of calcium sulphate decreases to the extent that in a 54,4 per cent solution of the nitrate only 0,346 of a gram of calcium sulphate per liter is dissolved.

(Eing. 27. Januar 1905.) Authors.

393. Geffcken, G. — *„Über die Löslichkeit des Lithiumkarbonates in Alkalisalzlösungen."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 197—201. 1905.

Es wurde die für die analytische Chemie wichtige Löslichkeit von Li_2CO_3 in Alkalisalzlösungen bei 25° bestimmt. (Vgl. Böttger, Grundr. d. qual. Anal., p. 241). Seine Löslichkeit im Wasser beträgt 0,3415 g Äqu. im Liter. KCl, KNO_3, NaCl und $KClO_3$ erhöhen die Löslichkeit nur wenig; Sulfate als Salze einer mittelstarken Säure wirken stärker. Am grössten ist aber die Löslichkeit in NH_4-Salzlösungen (in 2 n $(NH_4)_2SO_4$ fast 3 mal so gross als in Wasser), was wahrscheinlich auf die Bildung von Komplexen von Li mit NH_3 und auf die Bildung von Karbamat zurückzuführen ist.

Danzig-Langfuhr. (Eing. 7. Februar 1905.) Autoreferat.

Chemische Mechanik.

394. Grossmann, Hermann. — *„Über die Komplexbildung des Quecksilberrhodanids."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 356—369, 1905.

Quecksilberrhodanid löst sich in Alkalirhodaniden entsprechend den Quecksilberhaloiden zu komplexen Doppelverbindungen vom Typus

$$RHg(SCN)_3 \text{ und } R_2Hg(SCN)_4.$$

Letztere sind unzersetzt in Wasser löslich und entstehen auch bei der Einwirkung von Quecksilberrhodanür $Hg_2(SCN)_2$ auf wässeriges Alkalirhodanid unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Aus der Untersuchung dieses Gleichgewichts und dem Studium von verschiedenen Lösungen von $Hg(SCN)_2$ und KSCN nach der Bodländerschen Methode der Konzentrationsketten geht die Formel des gelösten Komplexsalzes

$$K_2^{++} Hg(SCN)_4''$$

mit Sicherheit hervor. Die Komplexkonstante bei Zimmertemperatur $2,5 \cdot 10^{22}$ ist nur wenig grösser als diejenige des Bromids K_2HgBr_4, welche Sherrill zu $4,3 \cdot 10^{21}$ bestimmt hatte (ZS. f. physik. Chem., 43, p. 705). Mit der Temperatur nimmt sie ab, bei 52° werden beide Grössen gleich. Bei höherer Temperatur besitzt Bromion in dem Mercurikomplex HgR_4'' grössere „komplexbildende Kraft," bei tieferer Rhodanion, wodurch die nahen Beziehungen beider Ionen eine erneute Bestätigung erfahren. Für das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds wurde der Mittelwert $4 \cdot 10^{-26}$, welcher der Grössenordnung nach genau ist, gefunden.

Braunschweig, Elektrochem. Inst. der Techn. Hochschule.

Autoreferat.

395. Sherrill, M. S. and **Skowronski,** S. — *„A Study of the Mercury Sulphocyanate Complexes."* Jour. Am. Chem. Soc., 27, p. 30—47, 1905.

The existence in aqueous solution of a complex salt of the composition $K_2Hg(SCN)_4$ has been shown by a number of physicochemical methods. Its degree of stability and also the solubility-product of mercurous sulphocyanate have been determined.

The increase of solubility of mercuric sulphocyanate caused by the addition of potassium sulphocyanate was found, when expressed in mols per liter, to be always approximately equal to onehalf of the number of

mols of potassium sulphocyanate added. This indicated in saturated solutions the quantitative formation of a complex of the general formula $K_{2m}Hg_m(SCN)_{4m}$.

The change of the freezing-point of moderately dilute solutions of potassium sulphocyanate caused by the addition of varying amounts of mercuric sulphocyanate was found to correspond to a removal from the solution of one mol for every mol of mercuric sulphocyanate added. This, taken in conjunction with the preceding conclusion, can be explained only by the formation of the complex $K_2Hg(SCN)_4$.

The law of mass action requires that, when mercurous sulphocyanate as solid phase is in equilibrium with a solution of potassium sulphocyanate, the following equation must hold.

$$\frac{[(Hg(SCN)_2)_m(SCN^-)_n]}{[SCN^-]^n} = K_1[Hg(SCN)_2]^m = K.$$

From the solubility of mercurous sulphocyanate in different concentrations of potassium sulphocyanate, the best constancy of the K values was obtained by assuming the complex to be $K_2Hg(SCN)_4$.

By measuring the electromotive force of concentration cells of the type

$$Hg \left/ \begin{matrix} Hg(SCN)_2 + KSCN \\ \text{Conc. 1.} \end{matrix} \right/ \left/ \begin{matrix} KSCN + Hg(SCN)_2 \\ \text{Conc. 2.} \end{matrix} \right/ Hg,$$

and applying the law of mass action to the results (see Bodländer, ZS. phys. Chem., 39, S. 47, 1902), the formula of the complex salt was also found to be $K_2Hg(SCN)_4$.

From the electromotive force of such half cells combined with the normal calomel electrode, in which the concentration of the mercury ions is known, the concentration of the mercuric ions in the former could be calculated, and from this was derived the stability-constant of the complex, which is defined by the equation

$$K = \frac{[Hg(SCN)_4^{--}]}{[Hg^{++}][SCN^-]^4}$$

The constancy of this expression gave evidence of the existence of the above complex salt throughout the whole range of concentration taken.

A comparison of the value of this stability-constant ($9{,}7 \times 10^{21}$) with those of the corresponding mercuric halide complexes showed that the relative tendency of the halogens and of the cyanogen and sulphocyanogen groups to form complexes increases in the following order: Cl, Br, SCN, I, CN.

In solutions where the mercury electrode caused precipitation of mercurous sulphocyanate, the concentration of the mercurous ions was calculated from the electromotive force measured against the normal electrode. The concentration of SCN ions in such solutions was calculated from the concentration of the potassium sulphocyanate and the solubility of the mercurous salt. From these two values the solubility product of mercurous sulphocyanate,

$[Hg_2^{++}]\,[SCN^-]^2$, was found to be $1{,}8 \times 10^{-20}$.

Chemical Labor. of the Mass. Inst. of Technology. (Eing. 6. Februar 1905.) Author (S. Sherrill).

396. Hudson, C. S. — *„The Hydration of Milk-Sugar in Solution."* Journ. Amer. Chem. Soc., XXVI, p. 1065—1082; ZS. physik. Chem., L, p. 273—291, 1904.

The results of this investigation, which is a continuation of one published in ZS. physik. Chem., 44, 487—494, 1903, are as follows:

Anhydrous milk-sugar was obtained in large crystals by evaporating a solution of the hydrate above 95°, while at room temperature the hydrate itself separated. This shows that there is a transition-temperature somewhere between these two points.

Measurements were made of the change in rotatory power at 0° of freshly prepared solutions of both the hydrated and anhydrous milk-sugar: in each case the rate was accurately expressed by the logarithmic formula applicable to incomplete reactions of the first order, and, as the theory requires, the constants of the formula were found to be identical in the two cases. These results are further proof that the multirotation of this sugar is due to a change in its state of hydration in solution.

It was found when a large excess of milk-sugar hydrate is agitated with water there is formed within a few minutes a solution whose concentration (called the initial solubility) is independent of the quantity of solid substance used, but that, owing to gradual dehydration of the dissolved hydrate, this concentration slowly increases up to a constant limiting value (called the final solubility), at which the solution contains that quantity of anhydrous sugar which is in equilibrium with the constant quantity of hydrate corresponding to the initial solubility, which the solution always contains.

Whenever a substance exhibits this phenomenon of a rate of solution independent of the contact between the solid and liquid phases (here designated therefore a maximum rate of solution) and shows an initial and final solubility, it is possible to derive the velocity and equilibrium of the chemical change that is taking place in the solution, even in cases where the substances involved can not be separately determined by any chemical or physical method.

Measurements of this maximum rate of solution were made with milk-sugar hydrate at 0°, 15°, and 25°, and found to correspond to the requirements of the Mass-Action Law. The change in the rate of hydration for these two intervals of temperature is accurately expressed by the usual equation, $\frac{d \log k}{dT} = \frac{A}{T^2}$, and the increase in rate for a rise in temperature of 10° is 2,8 fold. The reaction is greatly accelerated by bases as was previously observed by Urech; for the velocity-constant was found to be 2,4 fold greater in a 0,001 normal ammonium hydroxide solution than in pure water.

The rate of precipitation of the solid hydrate from a solution saturated with it, but containing an excess of the anhydrous sugar over that corresponding to equilibrium, was also measured, and the velocity-constant was found to agree fairly well with that derived from the rate of solution experiments.

The equilibrium ratio (K) of anhydrous to hydrated milk-sugar has been calculated from the initial solubility (S_0^H) and final solubility (S_∞^H) of the solid hydrate by the expression $K = (S_\infty^H - S_0^H) / S_0^H$ and was found to have the values 1,35 at 0°, 1,44 at 15°, and 1,51 at 25°, showing that the degree of hydration of the sugar in solution decreases greatly with rising temperature. The initial solubilities at these three temperatures are 14,8, 20,9, and 25,3 millimols per 100 gms. water, and the corresponding final solubilities are 34,82, 49,7, and 63,4.

The separate velocity-constants (k_1 and k_2) of the two opposing reactions of hydration and dehydration can be derived from these solubility experiments, while from the experiments on the multirotation their sum ($k_1 + k_2$) is obtained. It has been shown that the two methods give concordant values.

A calculation from the velocity-constant of the amount of sugar that undergoes hydration and dehydration in one hour in the equilibrium mixture showed this to be 1,5% at 0° and 22,2% at 25° of the total quantity present.

The general applicability of the principle of the maximum rate of solution to the study of hydration and other chemical changes in solution has been discussed. A few cases from the literature are cited in which the phenomenon probably exists; and experiments upon the rate of solution at 0° of barium nitrate, potassium sulphate, sodium chloride, and iodine in water; and of iodine in alcohol and in ether; and at 25° of arsenious oxide in water are described. Not one of these substances gives evidence of any slow chemical change accompanying the process of solution. Even in the case of the arsenious oxide, in regard to which a contrary opinion has long prevailed, this has been clearly demonstrated by the dependence of the rate of solution on the surface of contact between the solid and solution and by obtaining in 15 minutes with very thorough mixing a value of the solubility, 20,6 gms. As_2O_3 per liter, substantially identical with that obtained by Bruner and Tolloczko after eighteen hours' stirring.

Mass. Institute of Technology, Boston. (Eing. 25. Januar 1905.)

Author.

397. Dushman, Saul. — *„The rate of the reaction between iodic and hydriodic acids.“* The Jour. of Physic. Chem., VIII, p. 453—482, 1904.

In 1888 the rate of this reaction was made the subject of research by O. Burchard (ZS. f. physik. Chem., 2, 796) who „in spite of all attempts did not succeed in representing the rate of the reaction by a general differential equation“; and ten years later, Messrs. Judson an Walker expressed the opinion „it is evident, therefore, that the action of hydriodic acid on the oxygen acids of the halogens is of too intricate a nature to give any satisfactory results“ (Jour. Chem. Soc., 73, 411).

By means of the method introduced into Chemical Kinetics by Harcourt and Esson, and recently revived in this laboratory, the author shows that the rate is proportional to the concentration of the iodation to the second power of that of the hydrion, and to the 1,85th-to second power of that of the iodion. In the presence of free iodine (triiodion) a parallel reaction occurs, whose rate is proportional to the concentrations of the iodation, iodion, triiodion, and to the square of that of the hydrion. Both reactions are thus of the fifth order.

The rate rises almost linearly with the temperature, a rise from 0′ to 10′ multiplying the rate by about 1,4. This is one of the lowest temperature coefficients on record.

The rate of this reaction is not affected by light; it is not accelerated by potassium bichromate, and only moderately by ferrous sulphate.

The University of Toronto. (Eing. 11. Febr. 1905.)

W. Lash Miller.

398. O'Sullivan, J. — *„A Comparison of the Products of the Hydrolysis of Potato Starch with those obtained from Cereal Starches.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 616—623, 1904.

On investigating the reasons for the divergence between results obtained by Lintner's method (Trans. Chem. Soc., 52, p. 165, 1887) and those obtained by the author's method, with reference to the relative diastatic power of malts, it appeared certain that the products of hydrolysic of potato starch, calculated as maltose and dextrin, were not of the same percentage composition as those yielded by Lintner's soluble starch.

After extending the inquiry to a number of other starches, the author finds:

1. that under similar conditions of hydrolysis with diastase or malt-extract, the results obtained from potato starch show no quantitative relationship with those obtained from the other starches examined, potato starch differing entirely from these;
2. that the percentage composition of the products of the other starches could not be inferred from the results obtained by the hydrolysis of potato starch. E. W. Lewis.

399. Cameron, F. K. and **Seidell,** A. — „*The Action of Water Upon the Phosphates of Calcium.*" Jour. Am. Chem. Soc., 26, p. 1454 ff., 1904.

A comparative study was made of the effect of water free from and containing carbon dioxide upon the three phosphates of calcium each alone and also each in presence of calcium sulphate and of calcium carbonate. From the results it appears that tri-calcium phosphate and mono-calcium phosphate are alike in their conduct towards water in that both are hydrolized. In the case of the di-calcium phosphate the hydrolysis is relatively slight, and it is, therefore, the most stable in contact with its solution under ordinary conditions. The presence of calcium sulphate increases the phosphoric acid dissolved from tri-calcium phosphate, has little effect upon mono-calcium phosphate, but markedly decreases the amount of phosphoric acid yielded by di-calcium phosphate. The presence of calcium carbonate decreases the phosphoric acid dissolved from all three phosphates. Carbon dioxide increases the phosphoric acid dissolved from tri- or di-calcium phosphate but does not appear to affect the action of water upon mono-calcium phosphate.

Owing to a typographical error the decimal point in the column of figures showing the grams of calcium per liter in the mono-calcium phosphate table (Table No. IV, page 1461), should be read one place farther to the right.

(Eing. 27. Januar 1905.) Authors.

400. Cameron, F. K. and **Hurst,** L. H. — „*The Action of Water and Saline Solutions Upon Certain Slightly Soluble Phosphates.*" Jour. Am. Chem. Soc., 26, p. 885 ff., 1904.

Phosphates of iron, of aluminum and of calcium were treated with water and also with salt solutions in varying relative amounts. It was shown that in water solutions the hydrolysis proceeds very slowly and its extent varies with the relative amount of water used per unit quantity of solid. In the case of the salt solutions employed, the results showed that with increasing concentration of potassium chloride the amount of phosphoric acid going into solution steadily decreased, but the amount of iron, aluminum or calcium increased. With potassium sulphate the amount of phosphoric acid from iron phosphate is increased but that from aluminum phosphate is decreased as the concentration of the salt increases. With sodium nitrate the amount of phosphoric acid from either iron or aluminum

phosphate is decreased but that from calcium phosphate is slightly increased by more concentrated solutions of the salt.

With regard to the effect of the increase of temperature, the results indicated an increased decomposition of the solid phosphates in either water or salt solutions.

(Eing. 27. Januar 1905.) Authors.

401. Euler, Hans. — *„Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge I.“* Svenska Vet. Akad., Arch. f. Kemi, Bd. 1, p. 329—345 und Chem. Ber., 37, p. 3411 u. ff., 1904.

Nach Baeyer wird allgemein das Formaldehyd als das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure in den grünen Pflanzen angesehen,

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow HCHO + O_2.$$

Das eingehendere Studium dieser Reaktion wurde mit der Nachprüfung früherer Angaben begonnen.

Formaldehyd wirkt schon in geringerer Konzentration als Gift; andererseits hat G. Pollacci angegeben, dass sich aus Blättern, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt waren, Formaldehyd gewinnen lässt. Diese Versuche kann Verf. nicht als beweisend für die Existenz von freiem Formaldehyd in den Pflanzen ansehen.

A. Bach glaubte Kohlensäure in einer Lösung von Uranazetat ohne Mitwirkung von Chlorophyllsubstanz zu Formaldehyd reduziert zu haben.

Verf. weist nach, dass die Kohlensäure gar nicht an der Reaktion teilnimmt, sondern nur durch Verdrängung des Sauerstoffs in der Lösung wirkt, welcher schon in geringer Menge die im Licht auftretende Reduktion der Uranylazetatlösung verhindert. Verf. kommt zu dem Schluss, dass bis jetzt kein Katalysator gefunden ist, welcher, ähnlich dem Chlorophyll, in den Pflanzen die Reduktion der Kohlensäure bewirkt bezw. beschleunigt.

Über die umgekehrte Reaktion, die Oxydation des Formaldehyds durch Sauerstoff zu Kohlensäure, liegen Versuche von Delépine vor, die Verf. z. T. bestätigt hat und die erweitert werden müssen, um Anhaltspunkte über das Gleichgewicht zwischen den Komponenten Kohlensäure, Wasser, Sauerstoff und Formaldehyd zu erhalten.

Stockholms Högskola. (Eing. 26. Januar 1905.)

Autoreferat.

Thermochemie.

402. v. Wesendonk, K. — *„Zur Thermodynamik.“* Physikal ZS., Jahrg. 6. p. 50—52. 1905.

Veranlasst durch interessante Betrachtungen des Herrn M. Cantor (Physik. ZS., 5, p. 379—383, 1904) glaubt Verf. in der obengenannten, wie in einer in Drudes Annalen (XVI, p. 558) erschienenen Notiz die Bedeutung adiabatischer Prozesse für die Verwertung chemischer Energieänderungen betonen zu sollen, da sie bekanntlich eine vollständige Umwandlung dieser in Nutzenergie gestatten. Wirkliche Vorgänge verlaufen dabei stets mit (auf keine Weise wegzuschaffender) Entropievermehrung, die aber nur insofern eine Energievergeudung bedeutet, als ein umkehrbarer Übergang zum Endzustande noch Wärme aus der Umgebung oder einem geeigneten Wärmebehälter zu verwerten gestattet. Gelingt es nicht, eine Wärmetönung, z. B. in beliebiger Annäherung, völlig auszunutzen, so liegt das an nur mehr äusserlichen Gründen; theoretisch stehen dem Probleme keine unüberwindlichen Hindernisse entgegen. In betreff der Frage, ob chemische Energieänderungen direkt völlig in Arbeit verwandelbar sind, ist zu be-

denken, dass ein Kreisprozess wie für Wärme hier nicht bekannt ist: jene ist anscheinend stets mit stofflichem Umsatz verbunden, und, wie aus den berühmten Gibbsschen Gleichungen hervorgeht, auch im allgemeinen mit Variation der thermischen Energie. Nur bei Vorgängen, die isotherm und isentrop zugleich sind, kann man wohl (mit Helmholtz) sagen, chemische Energie gehe für sich allein völlig in Arbeit über. Gegenüber Mac Orr wird darzutun gesucht, dass adiabatische Prozesse, die bei konstanter Entropie verlaufen, reversibel im weiteren Sinne, wenn auch nicht direkt umkehrbar erscheinen. Die Zunahme der Entropie bei irreversiblen adiabatischen Vorgängen beruht wohl sehr allgemein (auch bei chemischen Vorgängen) auf einer Wärmeerzeugung durch einen der Reibung verwandten Vorgang (Viskosität). Auch bei unübersichtlichen (turbulenten) irreversiblen Vorgängen befindet sich jedes Stoffteilchen zu jeder Zeit in einem ganz bestimmten Zustande, und besitzt damit wohl auch eine bestimmte Entropie.

(Eing. 13. Febr. 1905.) Autoreferat

403. Krummacher, Otto. — „*Neue Versuche über Lösungswärme und Löslichkeit des Harnstoffs; ein Beitrag zur Energiebilanz.*“ ZS. f. Biol., 46, p. 302–321, 1905.

Bei den in der Physiologie des Stoff- und Energiewechsels üblichen Bilanzrechnungen sind Korrekturen anzubringen, welche sich aus der meist nicht in Betracht gezogenen Lösungs- und Quellungswärme ergeben.

Um diese, soweit sie noch unbekannt oder unsicher sind, experimentell zu bestimmen, untersuchte Verf. zunächst das wichtigste tierische Ausscheidungsprodukt, den Harnstoff. Die spez. Wärme einer Harnstofflösung wurde ermittelt, indem eine kalorimetrische Bombe bekannter Wärmekapazität mit Harnstofflösung statt mit Wasser gefüllt und in ihr ein Stoff mit genau bekannter Verbrennungswärme, Kampfer, verbrannt wurde: so ergab sich für eine 1,804 $^0/_0$ $\overset{+}{\mathrm{U}}$-Lösung i. M. 0,988.

Die Lösungswärme in 3 Reihen bestimmt, wurde pro g-Mol i. M. zu 3,57 Kilo-Kal. gefunden.

Verf. bestimmt ferner die Löslichkeit des $\overset{+}{\mathrm{U}}$ bei verschiedenen Temperaturen (5,5°, 17,1° und 20,9°) und berechnet nach der Formel

$$\frac{d \ln C}{d T} = \frac{q}{2 T^2}$$

indem er integriert und nach q auflöst

$$q = \frac{2 T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

die Wärmemenge q, welche frei wird, wenn ein Mol. Harnstoff aus der gesättigten Lösung niedergeschlagen wird, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Wärmemenge, welche bei Auflösung eines Moles in einer nahezu gesättigten Lösung gebunden wird.

Für das Temperaturinterwall 5,5° und 17,1° berechnet sich q zu 3,48 Kilo-Kal., für das Temperaturintervall 5,5° und 20,9° zu 3,608 Kilo-Kal. Aus der befriedigenden Übereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit folgt, dass die Verdünnungswärme selbst ziemlich konzentrierter $\overset{+}{\mathrm{U}}$-Lösungen nur sehr gering sein kann. Verf. versucht aus seinen Daten die Lösungskurve zu konstruieren, die beinahe eine gerade Linie ist.

(Tierärztl. Hochsch., München, Physiol. Inst.). H. Aron.



404. Pollok, J. H. — *„The Heat of Formation of Glucinum Chloride."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 603—611. 1904.

From a sample of beryl from Limoges, basic glucinum carbonate of the composition $GlCO_3$, 2 GlH_2O_2, 2 H_2O was prepared and purified by fractional solution in ammonium carbonate, and from this pure glucina was obtained.

Anhydrous glucinum chloride was obtained by heating an intimate mixture of glucina and cane-sugar carbon in a current of chlorine, and was used for the determination of the heat of solution of $GlCl_2$. Finally metallic glucinum was prepared by the action of metallic sodium on the chloride in a nickel crucible.

The molecular heat of solution of anhydrous glucinum chloride in water was found to be 44,5 kilogram-degrees, as the mean of three experiments; that of the crystallised sulphate $GlSO_4$, 4 H_2O — prepared by dissolving the basic carbonate in dilute sulphuric acid and crystallising in vacuo over sulphuric acid — was found to be 0,85 kilogram-degrees; while the molecular heat of solution of the chloride in alcohol was 37,4 kilogram-degrees.

The heat of formation of the chloride was determined by dissolving the metal in moderately strong hydrochloric acid. In solution the molecular heat of formation, as the mean of three experiments, is 199,5 kilogram-degrees, and, deducting the heat of solution, 155 kilogram-degrees is found to be the heat of formation of anhydrous glucinum chloride.

The table shows the relation between the constants for aluminium, magnesium, zinc and glucinum chlorides:

	$^1/_2 Al_2Cl_6$	$GlCl_2$	$MgCl_2$	$ZnCl_2$
Heat of formation	107,9	155,0	151,0	97,4
Heat of solution .	50,9	44,5	36,0	15,6

E. W. Lewis.

Elektrochemie.

405. Krüger, M. — *„Die Elektrochemie im Jahre 1904."* Elektrochem. ZS., 11, p. 213—217, 1905.

Kennzeichnung wichtigerer elektrochemischer Untersuchungen und Abhandlungen theoretischen Inhalts aus dem vergangenen Jahre, mit kurzer Inhaltsangabe derselben. E. Abel.

406. Sand, H. J. S. — *„The Measurement of the Potential of the Electrodes in Stationary Liquids. The Determination of Changes of Concentration at the Cathode during Electrolysis."* Trans. Faraday Soc., I, Jan. 1905; Phil. Mag., 6th Series, Vol. 9, p. 20.

With a view to determine electrode-potentials in solutions the concentration of which in contact with the electrode should be known as accurately as possible, a method was elaborated for the measurement of potentials of electrodes in stationary liquids free from convection currents.

The apparatus employed was designed so as to allow the electrode to be placed accurately horizontally at the top or at the bottom, according as the electrolyte becomes lighter or heavier during electrolysis. The liquid connection to the normal electrode is tapped off about 3 to 4 mm in front of the electrode, the resistance between the junction and the electrode being found either by calculation, or else directly by means of a Wheatstone-bridge arrangement for alternating currents, partly composed of condensers instead of resistances. The method was checked by a series of experiments

with a copper sulphate solution and gave satisfactory results for the diffusion coefficient of copper sulphate. The electrode-potential of a silver solution showed irregularities which are undergoing further investigation.

When two reactions take place, the method may show their successive occurrence by a sharp break in the potential-time curve, analogous to Nernst and Glaser's breaks (Knickpunkte) in their potential-current curves, the conditions existing at the electrodes are however more definitely known than in the „Knickpunkt" method. An alcoholic solution of cuprous chloride which had become partially oxidised to cupric chloride showed such a break corresponding to the processes: reduction of cupric chloride to cuprous chloride and deposition of copper.

When acid solutions of nitrobenzene were electrolysed the time-potential curves showed characteristic retrogressions of potential after a definite time, possibly corresponding to changes in the condition of the cathode.

From experiments on alkaline solutions of nitrobenzene a lower limit for the diffusion coefficient of nitrobenzene in the solutions experimented upon was calculated and it was shown that Habers results regarding the dependence of electrode-potential on current-density cannot be explained by concentration changes at the electrode. Author.

407. **Walker**, James. — „*Theory of Amphoteric Electrolytes.*" Part I. Proc. Roy. Soc. 73, p. 155—165; Part II ibid., 74, p. 271—280.

From the law of mass action and the theory of electrolytic dissociation, the following results may be deduced. If H · X · OH is an amphoteric electrolyte, it will be dissociated in aqueous solution with production of the ions H^+, HX^+, OH^-, XOH^-, the unionised proportion either remaining as HXOH or in the anhydrous form X if there is no molecular association. Since the concentrations of X and HXOH must bear the same ratio to each other in all circumstances of dilution, we may express the equilibrium values of the concentrations of ions and unionised substance as below

$$\underset{a}{H^+} \qquad \underset{b}{OH^-} \qquad \underset{c}{XOH^-} \qquad \underset{d}{HX^+} \qquad \underbrace{HXOH + X}_{u}$$

and deduce the following relations between them

$$a = \sqrt{\frac{K + k_a u}{1 + k_b u/K}} \qquad\qquad a = K/b$$

$$b = K/a \qquad\qquad b = \sqrt{\frac{K + k_b u}{1 + k_a u/K}}$$

$$c = k_a u/a \qquad\qquad c = \frac{k_a}{K} ub$$

$$d = \frac{k_b}{K} ua \qquad\qquad d = k_b u/b$$

The constants K, k_a, and k_b are respectively the ionisation constant of water, the acidic dissociation constant of the amphoteric electrolyte, and the basic constant of the same. The first set of expressions is more convenient for calculation when the acidic character preponderates; the second set is applicable to those amphoteric electrolytes in which the basic constant is predominant. When the acidic and basic constants are equal i. e. when $k_a = k_b = k$, we have the simple expressions

$$a = b = \sqrt{K}$$
$$c = d = ku/\sqrt{K}.$$

From these results it follows that no amphoteric electrolyte can strictly obey Ostwald's dilution law, but if in an amphoteric acid the ratio

k_b/K is very small, then at moderate dilutions the law may be followed within the limits of experimental error. The following table gives the concentration of the two positive ions for amphoteric acids with the acidic constant $k_a = 10^{-5}$, and varying values of the ratio k_b/K and of the dilution v, all the values of a and d having been multiplied by 10^5.

$k_a = 10^{-5}$.

v	$k_b/K = 0$		$k_b/K = 1$		$k_b/K = 10$		$k_b/K = 100$		$k_b/K = 1000$	
	a	d	a	d	a	d	a	d	a	d
1	316	0	224	228,	95,30	984	31,5	2960	9,99	8380
10	100	0	95	8,5	70,5	69,0	30,1	288	9,94	830
100	31,2	0	31,0	0,8	29,7	2,9	22,0	20.6	9,44	79
1000	9,5	0	9,5	0,0	9,4	0,1	9,06	0,8	6,73	5,5
10000	2,71	0	2,71	0,0	2,70	0,01	2,69	0,02	2,61	0.18

The greater k_b becomes, the more does the „saline" positive ion preponderate, the effect being specially marked at the lower values of the dilution.

If the velocities of the various ions are known, the molecular conductivity of the solution of an amphoteric electrolyte may be calculated. Good accordance between the theoretical and experimental results has been obtained for the three amino-benzoic acids, cacodylic acid, and asparagine.

From the equilibrium formulae it may be deduced that if $1/k_a$, k_b, and the dilution v are altered in the same ratio, the unionised proportion u remains unchanged. This relation is useful in calculating the value of u for given constants, and enables us to state the effect of varying the constants k_a and k_b in a series of electrolytes for which the product $k_a k_b$ is constant. With k_b small compared with K the substance behaves as a pure acid and the ionisation is comparatively great. As k_a diminishes and k_b increases, the total ionisation falls off, rapidly at first, afterwards more slowly as k_b approaches k_a in value, to become a minimum when $k_a = k_b$. This substance is absolutely neutral. As k_b still further increases, the substance is preponderantly basic, and the ionisation increases at first very slowly, but afterwards more rapidly until when k_b is great, and k_a small compared with K, the substance behaves as a pure base.

Cacodylic acid has the formula $(CH_3)_2AsO \cdot OH$. Here there is only one mobile hydrogen atom, so that the type of the electrolyte is $Y \cdot OH$, giving the ions YO^-, OH^-, Y^+ and H^+. The theory however is applicable directly to this case also, the only requirement being that there should be no molecular association.

The saline dissociation of an amphoteric electrolyte of either of the above types affords no increase in the number of molecules, only the acidic or basic dissociation increasing the number of molecules by the formation of H^+ or OH^-. The osmotic pressure, freezing-point depression etc. will therefore only assume abnormal values with the acidic or basic dissociation.

Dundee. (Eing. 3. Februar 1905.) Author.

408. Guthe, K. E. — „*A Study of the Silver Voltameter.*" Physic. Rev., vol. 19, p. 138—153, 1904; Bull. of the Bureau of Standards, vol. I, p. 21—37, 1904.

Da kürzlich von zwei Seiten, nämlich den Herren Th. W. Richards und A. Leduc, Verbesserungen der gewöhnlichen Form des Silbervoltameters vorgeschlagen worden sind, die sich jedoch im Prinzip weit von einander unterscheiden, so erschien es zweckmässig, eine genaue Vergleichung aller vorhandenen Typen vorzunehmen. Es wurden untersucht:

1. Ein Voltameter der gesetzlich anerkannten Form.
2. Ein Voltameter, in dem die Lösung nach dem Vorgange von Patterson und Guthe mit Silberoxyd gesättigt war.
3. Richards' Form.
4. Eine Abänderung von Richards Form. Die Anode besteht aus einer kreisförmigen Silberplatte, 5 cm im Durchmesser, die fest auf eine Schicht granulierten Silbers am Boden einer grossen porösen Tonzelle, 6 cm im Durchmesser, gepresst ist. Die Anode ist daher von grosser Oberfläche. Die Kathode ist eine Platinschale, 10 cm Durchmesser, 5 cm hoch, und der Elektrolyt eine 20 prozentige Lösung von neutralem Silbernitrat. Im Gegensatz zu Richards wird keine Lösung während der Elektrolyse aus der Tonzelle entfernt und damit die Handhabung des Voltameters vereinfacht.
5. Leduc's Voltameter.

Die angewandte Methode war eine Potentiometermethode, in der die Klemmenspannung von genau kalibrierten Widerständen gegen die elektromotorische Kraft eines Kadmium-Normalelements abgeglichen wurde. Während des Versuches konnte der Strom gewöhnlich innerhalb 1 in 25 000 konstant erhalten werden. Da stets dasselbe Element verwandt wurde, konnten unabhängige Versuchsreihen mit einander verglichen werden.

Der Silberniederschlag betrug für jeden einzelnen Versuch ungefähr 4 g. Die Wägungen erlaubten eine Genauigkeit von 0,05 mg. Die Stromstärke wurde in den verschiedenen Versuchen von 0,2 bis 1,5 Ampere variiert.

Die Resultate des Verfassers stimmen ausserordentlich gut mit denen von Richards, Collins und Heimrod und von Richards und Heimrod überein.

Wir können zwei Klassen von Silbervoltametern unterscheiden, von denen die eine im Durchschnitt 1 zu 2000 schwerere Niederschläge liefert als die andere. Zu der ersteren gehören die gewöhnlichen und die von Patterson und Guthe und von Leduc angewandten Formen, zu der letzteren Richards und Guthes Formen. Die Ursache für diesen Unterschied ist in der Existenz des von Richards in der Lösung angenommenen komplexen Ions zu suchen. In den Voltametern von Richards und Guthe scheint das Metall der Kathode (Silber oder Platin) keinen Unterschied hervorzurufen, und die Übereinstimmung der Resultate, welche mit beiden Formen erhalten wurden, ist eine ausserordentlich gute, sowohl beim Vergleich der beiden Formen miteinander als auch bei unabhängigen Versuchen mit derselben Form. Verf. glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu können, dass es jetzt möglich ist, mit dem Silbervoltameter Resultate zu erhalten, welche eine Genauigkeit von wenigstens 1 zu 10 000 zulassen. Allerdings darf der Strom nicht länger als zwei Stunden geschlossen bleiben.

Das elektrochemische Silberäquivalent ist berechnet unter der Voraussetzung, dass die elektromotorische Kraft des Clarkschen Normalelementes 1,434 Volt beträgt, wie es dem amerikanischen Gesetz entspricht. Kahle und Guthes Untersuchungen ergeben respektive 1,11726 mg und 1,11736 mg für die Formen, die Filterpapier anwenden, und 1,11673 mg

und 1,11683 mg für die Voltameter mit porösen Tonzellen. Auf den in Deutschland gebräuchlichen Wert der elektromotorischen Kraft des Clark-Elementes umgerechnet, würden die beiden letzteren Werte 1,11766 mg und 1,11776 mg betragen Author.

409. Petersen, F. — „*Untersuchungen über den elektrischen Widerstand der Milch.*" Die Landw. Versuchs-Stationen, LX, p. 259—314.

Der elektrische Widerstand der normalen, frischen Milch schwankt zwischen 186 und 304 Ohm bei 15°, im Mittel beträgt er 231,64 Ohm bei 15°. Es besteht keine direkte Proportionalität des Widerstandes der frischen Milch mit ihrem „Säuregrad", ihrem spezifischen Gewicht, ihrer Gesamttrockensubstanz und ihrem Aschengehalt, doch ist mit letzterem eine gewisse Proportionalität zu erkennen. Im durch grosse Tonfilter gesaugten Milchserum sind sämtliche den elektrischen Strom leitenden Bestandteile vorhanden: ihrer Salze beraubte Milch enthält fast keine den elektrischen Strom leitende Bestandteile. Die elektrische Leitfähigkeit der Milch wird in erster Linie durch Salze bedingt, Chloride, Phosphate und Sulfate.

H. Aron.

410. Teclu, Nic. — „*Über die Elektrolyse des Wassers.*" Journ. f. prakt. Chem., Bd. 69, p. 364—365, 1904.

Beschreibung eines Apparates zur elektrolytischen Wasserzersetzung für Vorlesungszwecke. H. Grossmann.

411. Gilchrist, Lachlan. — „*The electrolysis of acid solutions of aniline.*" The Jour. of Physic. Chem., VIII, p. 539—547. 1904.

An attempt to prepare chlor-anilines by the electrolysis of hydrochloric acid solutions of aniline was frustrated by the formation of aniline black at the anode. Measurements of the decomposition voltages then showed that the aniline black is the primary product of the electrolysis; and an experiment with 100 grams of aniline gave mere traces of basic products containing chlorine.

Brom-anilines are formed by the electrolysis of solutions containing aniline and hydrobromic acid; the aniline solutions thus resemble those of phenol (ZS. f. Elektrochem., 7, 501, 1901).

The formation of aniline black from n/10 aniline in n/10 hydrochloric or sulphuric acids takes place at 0,95 volt (small platinum anode, large hydrogen cathode); the oxidation potential of meta-nitraniline in sulphuric acid solution is much higher, viz. 1,43 volts.

The University of Toronto. (Eing. 11. Febr. 1905.)

W. Lash Miller.

Photochemie einschl. Photographie.

412. Piñerúa Alvarez, Eugenio. — „*Reacciones coloreadas del ácido pirúbico con los naftoles α y β en solución sulfúrica.*" (Farbenreaktionen der Brenztraubensäure mit den schwefelsauren Lösungen von α- und β-Naphtol.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. I, p. 167—168, Madrid, 1903.

Fügt man zu 10 Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von 0,02 bis 0,05 g α- oder β-Naphtol in 1 ccm konz. Schwefelsäure zunächst in der Kälte einen Tropfen Brenztraubensäure hinzu und erwärmt dann gelinde, so treten folgende Farben auf:

I. Bei der johannisbeerroten Lösung von α-Naphtol: In der Kälte wird das Reagens hellgelb und beim Erwärmen intensiv orangegelb.

II. Bei der rötlich-gelben Lösung von β-Naphtol: In der Kälte wird das Reagens lebhaft rot, beim Erwärmen intensiv blau; bei Zusatz von Wasser oder starkem Alkohol geht die Farbe in ein wenig beständiges Gelb über. Werner Mecklenburg.

413. Gutbier, A. und **Lohmann**, J. — „*Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure. Erste Mitteilung. Über die Lichtempfindlichkeit des Schwefelselens.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 325 bis 328, 1904.

Es wurde gefunden, dass die Rotfärbung und Abscheidung von kolloidalem Schwefelselen nicht allein durch Erhöhung der Temperatur, sondern auch durch Zeit, Belichtung und Druck abhängig ist; Licht wirkt auf das Schwefelselen so stark ein, dass es den Verf. gelungen ist, auf einem mit Schwefelselen durchtränkten Papier ein allerdings nur kurze Zeit haltbares positives Bild zu erzeugen. Eigentümlich ist, dass ein durch Zeit orangerotgefärbtes Produkt weder durch Licht, noch durch Wärme in die feuerrote Modifikation übergeführt werden kann.

Erlangen, Chem. Lab. d. Königl. Univ. (Eing. 24. Januar 1905.)
Autoreferat (A. Gutbier).

414. Lumière, A. und L. und **Seyewetz**, A. — „*Einfluss der Natur der Entwickler auf die Grösse des Kornes des reduzierten Silbers.*" Photogr. Korresp., 1904, p. 407—415.

Aus ihren Versuchen ziehen die Autoren die folgenden Schlüsse:

1. Mit den gebräuchlichen Entwicklern von normaler Zusammensetzung ist die Grösse des Silberkornes eine konstante, unabhängig von der Temperatur, der Konzentration oder der Einwirkungsdauer der Entwickler.
2. Überschuss von Alkali oder von Bromkali scheinen eine schwache Kornvergrösserung zu erzeugen, während Überexposition das Korn zu verkleinern scheint.
3. Zwei in der Praxis nicht verwendete Substanzen Paraphenylendiamin und Orthoamidophenol, mit Sulfit allein verwendet, geben Silber von einer der Kollodionemulsion ähnlichen violettgrauen Farbe von sehr feinem Korn. Wird die reduzierende Kraft des Paraphenylendiamins durch Karbonat erhöht, so wächst die Korngrösse bis zur normalen, wobei die Farbe mehr und mehr ins normale Schwarz übergeht.
4. Demnach scheint die Farbe des reduzierten Silbers in Beziehung zu stehen zu der Grösse des Kornes. Geo. W. Heimrod.

415. Lumière, A. und L. und **Seyewetz**, A. — „*Über einen Entwickelungsprozess, der feinkörnige Bilder ergibt.*" Photogr. Korresp., p. 501—502; ZS. f. wiss. Photogr., Bd. II, p. 358—360, 1904.

Ausser den früher beschriebenen Entwicklern (siehe Ref. No. 1975), die wie im Kollodionprozess feinkörniges Silber ergeben, lassen sich auch andere Entwickler benutzen, wenn die folgenden 2 Bedingungen eingehalten werden:

1. Langsames Entwickeln, entweder durch Zusatz von verzögernden Substanzen oder durch passende Verdünnung.
2. Zusatz eines Lösungsmittels für AgBr zum Entwickler in solcher Menge, dass das AgBr nicht gelöst wird, bevor das Bild entwickelt ist.

Eine solche Substanz ist vor allem NH_4Cl, von dem man ca. 15 bis 20 g auf 100 ccm Entwickler verwendet. Es verläuft demnach neben der chemischen Entwickelung eine dem Kollodionprozess ähnliche physikalische.

Da Paraphenylendiamin und Orthoamidophenol, wie die Verfasser besonders zeigen, die obigen zwei Bedingungen selbst erfüllen, so erklärt sich, warum ein Zusatz von NH_4Cl hierbei nicht nötig ist.

Geo. W. Heimrod.

416. Lumière, A. und L. — *„Vorläufige Mitteilung über ein neues Verfahren der Farbenphotographie."* Photogr. Korresp., 1904, p. 458—460.

Aus Kartoffelstärke werden Körnchen von 0,015—0,020 mm Durchmesser ausgeschieden, welche in 3 Portionen mittelst besonderer lichtechter Farbstoffe orangerot, grün resp. violett gefärbt werden. In richtigem Verhältnis gemischt, werden diese Pulver auf einer Glasplatte ausgebreitet und mit einem klebrigen Überzug versehen. Die kleinen Löcher, welche so noch verbleiben, werden mit fein gepulverter Holzkohle zugedeckt. Nach Isolierung mittelst eines undurchdringlichen Firnis erhält man somit einen Schirm, der auf jedem Quadratmillimeter 2000—3000 kleine orange, grüne und violette Elementarschirme enthält.

Dieser Schirm dient als Unterlage für eine lichtempfindliche panchromatische Bromsilbergelatineemulsion. Es wird von der Rückseite durch den Schirm hindurch exponiert und wie gewöhnlich entwickelt, wodurch das Bild in der Durchsicht als Negativ in den Komplimentärfarben erscheint. Dieses nun kann auf ähnlich präparierten Platten kopiert werden, wodurch ein farbenrichtiges Positiv entsteht, oder das Negativ wird vor dem Fixieren umgekehrt, indem man das Silber herauslöst und nun in zweiter Entwickelung das zuerst unverändert gebliebene Silberbromid reduziert.

Geo. W. Heimrod.

Chemie.

417. Moissan, H. — *„Die anorganische Chemie und ihre Beziehung zu den anderen Wissenschaften."* Elektrochem. ZS., 11, p. 179—182, 1904.

Vortrag zu St. Louis am 23. September 1903.

Den Werdegang der Chemie von ihren ersten Anfängen verfolgend, gelangt Verf. im vorliegenden Artikel unter Bezeichnung der hervorragendsten Namen, an die sich die wesentlichsten Fortschritte chemischer Forschung knüpften, bis zur Synthese des Indigo durch Baeyer und dem Aufbau der Zuckerarten durch Emil Fischer. E. Abel.

418. Moissan, H. — *„Die anorganische Chemie und ihre Beziehung zu den anderen Wissenschaften."* Elektrochem ZS., 11, p. 201—205, 1905.

In Fortsetzung der Kennzeichnung der wesentlichsten Stufen in dem Entwicklungsgange der anorganischen Chemie verweist Verf. auf die Entdeckung der seltenen Bestandteile der Luft, dann auf die Entdeckung und Erforschung der seltenen Erden, auf die Einführung und Verwertung der Spektralanalyse durch Kirchhoff und Bunsen, auf die Bedeutung der Elektrolyse zur Gewinnung von Elementen (alkalische Erden, Bor, Silizium, Magnesium, Aluminium, Fluor), auf das Studium der Gesetze der Dissoziation (von Deville bis van't Hoff und Arrhenius), auf die Arbeiten Pasteurs, Le Bels und van't Hoffs, die thermochemischen Untersuchungen Thomsens und Berthelots, schliesslich auf die Erzeugung hoher Temperaturen und die Herstellung künstlicher Diamanten. E. Abel.

419. Noyes, William A. — *„Present Problems of Organic Chemistry."* (Address delivered before the Congress of Arts and Science at St. Louis.) Science, 20, p. 490—501; Chem. News, 90, p. 212—215 and 228—229, 1904.

The author dissents from the view which appears to be held by some chemists that only such knowledge as can be expressed in mathematical terms can properly be called scientific. Long experience of organic chemists in dealing with the cumulative, non-mathematical evidence upon which our knowledge of chemical structure is founded has led to a conviction that human knowledge is not bounded by the limits of sense-perception. It is impossible to conceive that those theories with regard to structure which have guided the work of thousands of chemists for the last fifty years do not in some measure express the actual truth with regard to atoms and their relation to each other in organic compounds.

A brief historical sketch is given of those steps which have led to our present view with regard to the structure of organic compounds, and the following principles are given as a conservative statement of our present knowledge:

1. That in organic compounds, at least, each atom is attached directly to only a limited, small number of atoms.
2. That in the sense of the order of the successive direct attachments the structure of a very large number of compounds is known with a degree of probability that amounts to practical certainty.

The present problems in the science are, first of all, an extension of our knowledge of natural organic compounds, and the development of new synthetical methods. In addition to such work in rounding out the science along the lines of our present knowledge there is need of the study of much more fundamental problems, especially with regard to arrangement of atoms in space, and the real nature of the relations between the atoms in chemical compounds. If we accept the theory of sequence of atoms in carbon compounds, there seems no reasonable possibility other than that Van't Hoff's hypothesis is true in its broad outlines but the hypothesis is not at present entirely satisfactory in its discussion of double and triple unions. In a brief digression the author criticises Ostwald's view that the laws of multiple proportion and combining weights can be satisfactorily explained without the aid of the atomic theory.

In the latter part of the address a hypothesis, which is partly new, is developed with regard to the union of atoms in chemical compounds. The experiments of Theodore W. Richards, especially, have demonstrated that Faraday's law holds for different solvents and over a wide range of temperature and with a degree of accuracy which is of the same order as the laws of combination of elements by weight. We are dealing here with a unit quantity of electricity, which is not merely, however, a unit of electrical energy. It has been customary to think of this unit charge of electricity as being involved only in those reactions which occur in solution. If we accept the theory of electrons it would seem that the unit charge is also involved in all other chemical reactions. (See Noyes and Lyons, J. Am. Chem. Soc., 23, 460; also Stieglitz, ibid., 23, 707.) The thought is suggested that every new combination of chemical elements is preceeded by a dissociation which may in many cases occur only under the influence of the reacting substance and that the electrons or electrical charges of atoms not only play an impor-

tant part in the union of atoms but that they may also produce a residual effect upon other atoms in the same compound. This gives a rational explanation for the very great differences in the stability of the union between carbon atoms in different compounds. There are many empirical rules with regard to such differences in stability but there have been few, if any, attempts to give any reason for these differences. It is suggested also that the unstable nature of double unions may be due to the presence of both a positive and negative electron in each of the atoms united causing a lessening in the attraction between the electrons.

In conjugated double unions it is suggested that of the four atoms involved the two central ones are likely to be positive and negative respectively and neutralize each other's attraction for outside atoms, while an intensified attraction for outside atoms would be found in the exterior atoms. The effect may be analogous to that of the attractive forces of a magnet which exhibit themselves chiefly at the ends.

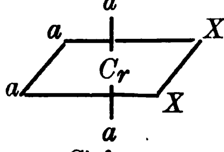
(Eing. 22. Januar 1905.) Author.

420. Pfeiffer, P. — *„Zur Stereochemie des Chroms I.“* Chem. Ber., 37, p. 4255—4291, 1904.

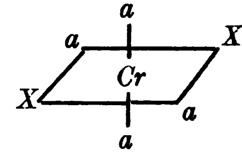
Der Verf. hat analog den komplexen Kobaltsalzen, zwei isomere Reihen von komplexen Chromosalzen dargestellt. Diese Isomerie ist nur sterisch zu erklären und bestätigt so die Wernerschen Konfigurationsformeln der stereoisomeren Kobaltsalze.

Das Triäthylendiaminchromorhodanid $[Cr\,en_3](SCN)_3$ verliert beim Erhitzen ein Molekül Äthylendiamin und es bildet sich ein in langen orangefarbenen Nadeln kristallierendes Salz der Formel $[en_2Cr(SCN)_2]SCN$, aus welch letzterem durch doppelten Umsatz eine ganze Reihe von Dirhodanatosalzen gewonnen werden können, die alle grüne Farbe zeigen und als α-Dirhodanatoverbindungen bezeichnet werden. Bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf das komplexe Kaliumchromrhodanid $[Cr(SCN)_3]K_3$ bildet sich neben dem α-Salz $[en_2Cr(SCN)_2]SCN$, ein isomeres β-Salz der gleichen Formel, dass in gelben Schüppchen kristallisiert. Nachdem der Verf. gezeigt hat, dass diese Isomerie nicht in der Sulfozyangruppe liegt (Rhodanato- und Isorhodanatoverbindungen), muss man annehmen, zumal sich von diesem β-Salz durch doppelten Umsatz eine ganz analoge Reihe von Salzen ableitet, die sich scharf von denen der α-Reihe, vor allem durch violette Farbe, unterscheiden, dass eine Stereoisomerie vorliegt.

Nach der Wernerschen Theorie nimmt der Verf. an, dass die eine Reihe in der Cis-, die andere in der Transform vorliege.



Cisform



Transform.

Den violetten Salzen der β-Reihe kommt die Cisform zu, da man von dieser Reihe ein Oxalat bilden kann, in welchem die beiden negativen Gruppen X durch $= (COO)_2$ ersetzt sind. Die grünen Salze der α-Reihe geben kein Oxalat, da hier die beiden Gruppen X sterisch von einander getrennt sind. Sie gehören der Transform an. Die Salze der beiden Reihen können in einander umgewandelt werden.

Zwischen den Kobalt- und Chromsalzen herrscht, wie aus den Untersuchungen des Verf. hervorgeht, eine weitgehende Analogie.

Im experimentellen Teil beschreibt der Verf. eine Reihe von Chromsalzen der α- und β-Reihe. R. Kremann.

421. Jordis, Eduard u. **Kanter,** E. H. — *„Beiträge zur Kenntnis der Silikate. V.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 48—52, 1905.

Beim Behandeln von fester Kieselsäure mit Kalkwasser erhält man keine definierten Silikate, wie mit Baryt- oder Strontianwasser, weil die Hydrolyse bei den Kalksilikaten schon sehr stark ist. Setzt man aber dem Kalkwasser ein Kalksalz zu, so wird durch Zurückdrängung der Hydrolyse ein kalkreicheres Produkt, unter geeigneten Umständen direkt das Metasilikat erreicht. Bei den Versuchen wurde ein deutlicher Einfluss der Kochzeit beobachtet, indem nach 2 Stunden in reinem, nach 4 Stunden in mit $CaCl_2$ (1 n) versetztem Kalkwasser ein Maximum an Kalk im Silikat gefunden wurde. Diesem geht eine Stunde früher ein Maximum des Wassergehaltes vorauf, so dass die Wässerung bei Bildung der Silikate eine Rolle spielt. Der Wassergehalt der Kalksilikate mit bis 2,7 Mol ist höher als der der Baryt- (1,0 Mol) und Strontium- (0,8 Mol) Salze.

Erlangen, Universitätslab. (Eing. 6. Januar 1905.)

Autoreferat (Jordis).

422. Jordis, Eduard u. **Kanter,** E. H. — *„Beiträge zur Kenntnis der Silikate. VI.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 314—319, 1905.

Bei 4 stündigem Kochen von gemahlenem Quarz mit Erdalkalilaugen werden definierte Körper, wie nach den früheren Beobachtungen zu erwarten war, nicht erhalten. Denn hier kommen zu den bei fester Kieselsäure überhaupt beobachteten Schwierigkeiten noch die, welche die Umwandlung des kristallinischen Quarzes in reaktionsfähige Form verursacht. Am gleichmässigsten waren die Barytkörper mit 0,09 Mol BaO und 0,14 Mol H_2O, am niedrigsten die mit Strontian mit 0,03—0,07 SrO und 0,08—0,10 H_2O, am höchsten die Kalksalze mit 0,27—0,58 CaO und 0,31—0,67 H_2O, so dass auch hier wieder Kalk eine Ausnahmsstellung zeigt. Erst bei langem Kochen sind definierte Silikate zu erwarten.

Erlangen, Chem. Universitätslab. (Eing. 6. Januar 1905.)

Autoreferat (Jordis).

423. Lobry de Bruyn, C. A. und **Tijmstra,** S., Bz. — *„Sur le mécanisme de la synthèse de l'acide salicylique.“* Recueil, 23, p. 385—393.

Diese Abhandlung ist grösstenteils eine Übersetzung einer schon (Bd. I, Ref. No. 1456) referierten Arbeit.

Amsterdam. Tijmstra.

424. Gutbier, A. und **Resenscheck,** F. — *„Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf das Tellur.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 174 bis 176, 1904.

Die Verff. haben gefunden, dass es bei Anwendung starker Kali- oder Natronlauge gelingt, das Tellur zu Tellursäure zu oxydieren.

Erlangen, Chem. Lab. d. Königl. Univ. (Eing. 24. Januar 1905.)

Autoreferat (A. Gutbier).

425. Gutbier, A. — *„Über kolloidales Tellur. IV. Mitteilung.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 177—183, 1904.

Der Verf. hat seine Untersuchungen über die Darstellung von kolloidalem Tellur weiter ausgedehnt und beschreibt Versuche, bei denen das Hydrosol durch Reduktion von Tellurdioxydlösungen mit Schwefeldioxyd als

braungefärbte, mit unterphosphoriger Säure als stahlblau gefärbte, mit Hydroxylaminchlorhydrat und mit Phenylhydrazin als blaugrau gefärbte Flüssigkeit erhalten wurde.

Erlangen, Chem. Lab. d. Königl. Univ. (Eing. 24. Januar 1905.)

Autoreferat.

426. Young, S. W. — „*A Note on the Standardization of Iodine Solutions.*" J. Americ. Chem. Soc., XXVI, 1028, 1904.

Proposes the use of carefully dried anhydrous sodium thiosulphate for this purpose. Results good.

Stanford University, California. (Eing. 27. Jan. 1905.)

Author.

427. Küster, F. W., **Grüters,** M. und **Geibel,** W. — „*Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen. 2. Mitteilung: Anwendungen.*" Mit 2 Figuren. ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 225—234, 1904.

Es zeigte sich, dass sich der Neutralisationspunkt von Schwefelsäure mit Natronlauge durch das Leitfähigkeitsminimum viel schärfer erkennen lässt, als durch die empfindlichsten Indikatoren, und dass dieser wahre Neutralisationspunkt zwischen die Farbumschläge von Methylorange und Phenolphtaleïn fällt. Versetzt man die Schwefelsäure mit stark gefärbten Substanzen, z. B. Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat, so dass Anwendung von Farbindikatoren unmöglich ist, so leidet die Titrierbarkeit bei Anwendung des Leitindikators nicht. Ebenso lässt sich stark gefärbter Weinessig und Rotwein stark titrieren, weit schärfer, als nach der zeitraubenden Tüpfelmethode. Auch entstehende Niederschläge stören nicht.

Lösliche und unlösliche Basen, wie Magnesia und die Chinaalkaloide, sind ebenfalls durch die Leitfähigkeitsmethode titrierbar, und zwar mit absoluter Schärfe. Besonders wertvoll ist dies für die Chinaalkaloide, da bei diesen bekanntlich alle Farbindikatoren versagten. Die Methode ist zweifelsohne in der Praxis vielfacher Anwendung fähig, besonders auch bei der Untersuchung biologischer Flüssigkeiten.

Autoreferat (F. W. Küster).

428. Küster, F. W. — „*Beiträge zum Schwefelsäurekontaktverfahren.*" Mit 2 Figuren. ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 453—469, 1904.

Zunächst wird ein $12^1/_2$ l fassender Gasometer aus Kupfer mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit beschrieben, der gestattet, das Gas von Anfang bis Ende mit ganz konstantem Druck zu entnehmen. Dieser Gasometer ermöglichte, mit Gemischen von Schwefeldioxid und Sauerstoff ganz bestimmter und unveränderlicher Zusammensetzung zu arbeiten.

Es ergab sich, dass Platin, Vanadiumpentoxyd, Eisenoxyd und arsenhaltiges Eisenoxyd in Übereinstimmung mit der Theorie, aber im Gegensatz zu Resultaten anderer für gleiche Temperaturen dieselben Gleichgewichte für Sauerstoff, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd ergeben. Platin erwies sich von diesen Katalysatoren als der bei weitem wirksamste. Wasser beeinflusst die katalytische Wirksamkeit von Eisenoxyd und Vanadinpentoxyd sehr stark, derart, dass es für beide Katalysatoren ein Optimum der Trocknung gibt. Dieses Optimum ist definiert durch den Trocknungsgrad, den man durch die gewöhnliche, konzentrierte, reine Schwefelsäure des Handels erreicht. Eisenoxyd ist ein gegen mechanische und chemische Einflüsse recht empfindlicher Katalysator, der namentlich auch durch steigende Mengen von Arsen mehr und mehr vergiftet wird. Vanadium-

pentoxyd zeigt eine scheinbar unbegrenzt lange unverändert bleibende Wirksamkeit. Autoreferat.

Varia.

429. Bronn, J. — „*Über die beim Schmelzen von Glas mittelst Elektrizität und beim Heizen mit kleinstückigen Leitern (Kryptol) gemachten Erfahrungen.*" Elektrochem. ZS., 11, p. 185—190, 1904.

In Fortsetzung früherer Veröffentlichungen wird zunächst über die Erfahrungen beim Schmelzen von Quarz mittelst Lichtbogens berichtet. Es kamen zwei Elektrodenpaare zur Verwendung, deren Entfernung so gering als nur möglich gemacht wurde, und die besser parallel als in Serie geschaltet wurden, um eine Lichtbogenbildung in der Längsrichtung des Ofens zu vermeiden. Waren die Elektroden mit den Stromanschlüssen durch etwa 4 m lange Kabeln, die als Vorschaltwiderstand dienten, verbunden, so bot die gleichmässige Unterhaltung beider Lichtbogen keine Schwierigkeit. Die erstarrten Quarzmassen haben das Aussehen von durchschimmernden Emailstücken; ihre Undurchsichtigkeit ist wahrscheinlich auf die eingeschmolzenen, kleinen, zahllosen Luftbläschen zurückzuführen.

Der geschmolzene Quarz ist vollständig eisenfrei, da die Eisenoxyde, noch bevor die Masse zum Schmelzen kommt, sich verflüchtigen. Erstarrt, ist er ausserordentlich hart, lässt sich zum Schneiden von Glas gut verwenden, und erträgt, ohne zu springen, selbst plötzliche Temperaturdifferenzen von 2000°, indem er, zum Unterschiede von noch nicht geschmolzenem Quarz, direkt aus dem Lichtbogen entnommen und in Wasser geworfen, zu einer vollkommen homogenen Masse erstarrt.

Hinsichtlich der Herstellung von Glas auf elektrischem Wege machte der Verf. in einer Versuchsanlage in Deutsch-Matrei (Tirol), wo gemischter Betrieb (Lichtbogen und Kohlenfeuerung) zur Anwendung kam, wenig günstige Erfahrungen. Sollen beim Schmelzen von Glas mittelst Elektrizität bessere Erfolge erzielt werden, so müsste zunächst ein Weg gefunden werden, um Glas ausschliesslich durch elektrische Heizung in flüssigem Zustande und verarbeitungsfähig zu erhalten. E. Abel.

430. Bronn, J. — „*Über die beim Schmelzen von Glas mittelst Elektrizität und beim Heizen mit kleinstückigen Leitern (Kryptol) gemachten Erfahrungen.*" Elektrochem. ZS., 11, p. 205—213, 1905.

Misserfolge beim Schmelzen von Glas im Lichtbogen führten den Verf. zu dem Bestreben, Tiegel von aussen elektrisch zu erhitzen. Einzelne Vorversuche, bei welchen er die elektrische Heizung durch stromdurchflossene dünne Kohlenstäbe vornahm, die in Sand eingebettet waren und denen der Strom von einer Kohlenplatte oder einem Kohlenkranze aus durch Vermittelung zerkleinerter Elektrodenkohle zugeführt wurde, veranlassten den Verf., um die durch die leichte Zerbrechlichkeit der Kohlenstäbe verursachten häufigen Störungen zu umgehen, die Stäbe ganz wegzulassen und die Erhitzung ausschliesslich durch kleinkörnige Kohle vorzunehmen. Es zeigte sich, dass der hohe Heizeffekt dieses Materials, das den Namen Kryptol erhielt, nicht durch den Leitungs-, sondern durch den Übergangswiderstand zwischen den Kohlenteilchen bedingt ist, und es ergab sich hieraus die Notwendigkeit, die Füllung der für die Heizmasse bestimmten Zwischenräume in möglichst gleichförmiger Weise vorzunehmen und vor allem das Heizmaterial keinem anderen Drucke als dem seines Eigengewichtes auszusetzen.

Die Art der Füllung ist entweder derart, dass der Tiegel direkt in der Heizmasse steht, oder aber so, dass durch passende Ofenkonstruktionen ein Glühraum geschaffen wird, in den Tiegel oder andere Gegenstände auswechselbar eingesetzt werden.

Je nach der getroffenen Anordnung kann eine sehr weitgehende und bequeme Verteilung der gewünschten Erhitzung erreicht werden, auch dadurch, dass man den zu erhitzenden Gegenstand stellenweise mit geeigneten Ringen oder Rippen aus kompakter Kohle umgibt, die dem Strom einen im Vergleich zum Kryptol geringeren Widerstand darbieten und so die Stromdichte in dem zu erhitzenden Körper benachbarten Zonen erhöhen und gleichzeitig die Wärmestrahlung nach aussen hin verringern. Auch durch isolierende Zwischenwände kann unter Umständen der Stromweg in gewünschter Richtung reguliert werden.

Einzelne typische Ausführungsweisen werden an der Hand von Skizzen illustriert. E. Abel.

Bücherbesprechungen

431. Stanojevitsch, G. M., Prof. a. d. Königl. Hochschule zu Belgrad. — *„Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende der Hochschule. I. Band. Die Lehre von der Energie. II. Band. Energie der Körper, Mechanik, Dynamik.“* In zwei Bänden, Belgrad, 1897 und 1904. (Serbischer Text.)

Der erste Band dieses Lehrbuches behandelt allgemein die Lehre von der Energie und soll nicht nur als Einleitung in die Physik selbst, sondern auch als Einleitung in alle Energiewissenschaften dienen.

Um bis zum Endresultat, der Klassifikation der Energie und dementsprechend der Naturwissenschaften, zu gelangen, werden zunächst einzelne Begriffe stufenweise eingeführt und besprochen, nämlich die Methoden der Naturuntersuchung (Beobachtung und Experiment) und die auf diese sich stützenden Gesetze, Theorien und Hypothesen. Da jede Beobachtung und jedes Experiment mit gewissen Fehlern behaftet ist, werden auch die Methoden, dieselben aufzusuchen und zu eliminieren, kurz behandelt.

Dann werden Materie und Bewegung als Bestandteile der Natur gefunden, denn, wenn die Materie existiert, muss sie in die Bewegung hinein (Erster Abschnitt, p. 1—31).

Jeder dieser 2 Bestandteile der Natur wird für sich behandelt. Im zweiten Abschnitte werden die Materie und deren Eigenschaften, und zwar: Ausdehnung mit Messmethoden und Messapparaten, Teilbarkeit, Porosität, Undurchdringlichkeit, Aggregatzustände und Beweglichkeit behandelt.

Solange man mit Recht oder Unrecht von „organischer“ und „anorganischer“ Materie spricht, muss man beim Teilen der Materie auch der Zelle als einem gewissen Ganzen Rechnung tragen und deshalb werden bei der Teilbarkeit der Materie die Begriffe: Körper, Zelle, Moleküle und Atome behandelt.

Bei der Besprechung der Aggregatzustände der ponderabilen und imponderabilen Materie findet man neben dem festen, flüssigen und gasförmigen auch den ätherischen Zustand (p. 31—99).

Der dritte Abschnitt umfasst die Bewegung und deren Eigenschaften mit den Begriffen von der Zeit und deren Messungen, von der Trägheit und den allgemeinen Gesetzen der Phoronomie (p. 99—180).

Den Gegenstand des vierten Abschnittes (p. 180—252) bilden die Kraft, die Arbeit und Energie.

Die Kräfte werden nach der Art der Masse m in der Formel ma in körperliche (mechanische), zellulare (organische), molekulare (physische) und atomistische (chemische) Kräfte klassifiziert.

Die Abteilung von der Arbeit umfasst die allgemeine Bedeutung der Arbeit, Arbeit der Zentral- und inneren Kräfte, Effekt und lebendige Motoren.

In der Abteilung der Energie wird das erste Resultat der Bestandteile der Natur (Materie und Bewegung) verallgemeinert derart, dass die einzige Form, in welcher man die Materie und Bewegung in der Natur findet, die Energie ist und die Wissenschaften, welche die Natur untersuchen und studieren, nur die Wissenschaften von der Energie sind.

Beschlossen wird diese Abteilung durch Klassifikation der Energie und der Wissenschaften, und zwar nach der Bedeutung der Masse m in dem Ausdruck $\frac{m v^2}{2}$.

Zum Schluss enthält dieser Band noch einen fünften Abschnitt über absolute Maasse (p. 298—308).

Der zweite Band des Werkes enthält die Lehre von der Energie der Körper — Mechanik — Dynamik, worin die Gesetze des Gleichgewichtes und der Bewegung der Körper und der drei Aggregatzustände der ponderabilen Materie auseinandergesetzt sind.

Der erste Abschnitt umfasst die Geostatik mit folgenden Abteilungen:

Die Kraft, Zusammensetzung und Zerlegung der Kräfte in der Ebene und im Raume (p. 3—37).
Statische Momente (Gleichgewicht und Zusammensetzung) (p. 37—56).
Kräftepaare (Zusammensetzung und Gleichgewicht) (p. 56—75).
Der Schwerpunkt (der Linien, Flächen und Körper) (p. 75—133).
Gleichgewicht und Stabilität, Erhaltung des Schwerpunktes (p. 133 bis 160).
Einfache Maschinen mit dem Prinzip von der Erhaltung der Arbeit bei den einfachen Maschinen (p. 160—262).

Der zweite Abschnitt, die Geokinetik enthält folgende Sätze:

Verschiedene Bewegungsarten: Freier Fall, experimenteller Fall, Fall auf schiefer Ebene, vertikaler Wurf (p. 263—289).
Gravitationspotential (p. 289—301).
Zusammensetzung und Zerlegung der Bewegungen, parabolische Bewegung (p. 301—318).
Zentralbewegungen (p. 318—336).
Trägheitsmoment (p. 336—350).
Freie Achsen (p. 350—362).
Gravitationsbewegungen (p. 362—372).
Das Pendel und dessen Anwendungen (p. 372—427).
Stoss fester Körper und Erhaltung der Energie beim Stossen (p. 427—440).

Im dritten Abschnitt, Hydrostatik, finden sich folgende Kapitel:

Grundeigenschaften der Flüssigkeiten. Hydrostatischer Druck. Bestimmung der spezifischen Gewichte (p. 440—494).

Die Hydrokinetik enthält:

Potentielle Bewegungen der Flüssigkeiten, hydraulischer Druck. Fliessen durch Röhren. Stoss der Flüssigkeiten. Arbeit des

Wassers (Turbinen, Wassermaschinen). Wirbelbewegung (p. 494—560).

Die Ärostatik bringt folgende Abteilungen:

Grundeigenschaften der Gase. Der Luftdruck, Barometer (p. 560 bis 596).

Gesetz von Mariotte, Manometer, Stereometer, Wasser- und Luftpumpen, barometrische Höhenmessungen (p. 561—672).

Ärokinetik: Fliessen der Gase. Transpiration. Ärokinetischer Druck. Widerstand der Gase. Luftströmung in der Atmosphäre. Äronautik. Arbeit der Gase (p. 673—704).

Der zweite Band schliesst mit einem Zusatz über die Energetik in der Mechanik (p. 705—721).

Der III. Band, welcher zum Druck vorbereitet ist, enthält: Die molekulare Statik (Elastizität, Kohäsion und Adhäsion), allgemeine und molekulare Kinetik (Wellenlehre) und Akustik.

(Eing. 8. Febr. 1905.) Der Autor.

432. van't Hoff, J. H. — *„Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen."* Erstes Heft, VI u. 85 S., Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1905. Preis 4,00 Mk,

Das vorliegende Heft enthält in zusammenfassender Darstellung die Resultate der Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, welche van't Hoff seit etwa 8 Jahren insbesondere in Gemeinschaft mit Professor Meyerhoffer verfolgt hat.

Dieser erste Band bezieht sich auf die Salzvorkommnisse, die aus den Chloriden und Sulfaten von Natrium, Kalium und Magnesium aufgebaut sind, ist also den Hauptbestandteilen, aus denen die Salzbildungen aufgebaut sind, gewidmet, während die mehr als begleitende Mineralien wichtigen Kalksalze und Borate den zweiten Band ausfüllen sollen.

Der Einleitung folgt die Behandlung des Kristallisationsganges. Die drei nächsten Kapitel behandeln den Einfluss der Zeit, der Temperatur und des Druckes. Den Schluss bildet das Kapitel: Anwendungen.

Dieses erste Heft bildet ein für sich vollständig abgerundetes Ganze.

Rudolphi.

433. Olsen, J. C. — *„A Text-book of Quantitative Chemical Analysis, by gravimetric, electrolytic, volumetric and gasometric methods."* 8 vo., XIX + 513 pages. D. Van Nostrand Company, New York, 1904. $ 4,00.

This book contains a very good resume of the entire subject of quantitative analysis and is intended primarily as a guide for students. In a work of this kind, it is not proper to expect any sort of original treatment, and, indeed, none is attempted. For the purposes for which it is designed, the book seems very well adapted. One point is to be highly commended; it is the careful description of the calibration of the apparatus for measuring volume. This, while not in itself of vital importance (for weaker solutions may be used in the work) naturally brings up the question as to the limits or accuracy of the final result of an analysis; a point which all too often is entirely neglected. A series of simple analyses from which the average error can be calculated would be an exercise which would do much toward giving a student the confidence in himself which is so necessary in this work. J. Livingston R. Morgan.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. April 1905. No. 8.

Physik.

434. Meyer, S. und v. **Schweidler,** E. — „*Untersuchungen über radioaktive Substanzen I. Über den Einfluss der Temperatur.*" Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, Abt. IIb, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 113, p. 763—790, 1904.

Die Verff. studierten den Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Radioaktivität bei Uran, Uranoxyd, Urannitrat in Kristallen und in wässeriger Lösung, sowie bei Stücken von Pechblende, einem mit Polonium überzogenen Wismutstäbchen, Thoroxyd, Radiumbaryumkarbonat, und einem durch Thorstrahlung induzierten Messingstab.

Es ergab sich bei allen genannten Substanzen bei Erwärmung auf 200°, ja manchmal schon bei Erwärmung von 20—40°, dass eine Verringerung des Entladestromes herbeigeführt wird.

Kühlt man wieder allmählich ab, dann wird der Normalwert der Abkühlungsgeschwindigkeit wieder erreicht, manchmal aber sogar überschritten.

Es scheint jedoch die Aktivität nicht einfach eine Funktion der Temperatur zu sein, sondern die Geschwindigkeit der Temperaturänderungen massgebend zu sein.

Es tritt eine Art Verlangsamung ein, indem bei der Abkühlung die die Schwächung des Entladestromes länger nachhält als die Temperaturdifferenz gegen die Umgebung. Mehrmaliges Wiederholen von Erwärmen und Abkühlen schwächt diesen Verlangsamungseffekt bei Uranverbindungen und Pechblenden. Auch bei Substanzen wie Thor und Radium, bei denen infolge der Emanation und Induktionswirkung eine Änderung der Entladungsgeschwindigkeit auftritt, als auch Temperaturerhöhung die Emanationsabgabe verstärkt, zeigt sich der im entgegengesetzten Sinne vor sich gehende Effekt der Verlangsamung ganz deutlich.

Die Wirkung der Temperatur ist auf den durchdringenden β-Strahl stärker als auf den leicht absorbierbaren α-Strahl.

Anschliessend studierten die Verff. das Gesetz des Abklingens von durch Pechblende induzierter Aktivität.

Es zeigen sich einige Abweichungen von dem Curie-Danneschen Gesetz

$$J = J_0 e^{-t/T}.$$

Es ist dieses Gesetz, das nach genannten Autoren bei Aktivierung durch Radium bereits nach 24 Stunden erhalten wird, auch bei sechstägiger Expositionsdauer bei Induktionen durch Pechblende nicht erfüllt. Nach einer 15 Minuten währenden Aktivierungsdauer ergaben sich in der Abklingungskurve zwei Maxima der induzierten Aktivität. R. Kremann.

435. Knett, J. — „*Indirekter Nachweis von Radium in den Karlsbader Thermen.*" Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIa, Bd. 113, p. 753—762, 1904.

Der Verf. untersuchte die aus den Karlsbader Thermalquellen abgeschiedenen Baryumsulfatkristalle auf ihre Radioaktivität, mit Hilfe der photographischen Methode. Es zeigte sich, dass die aufgelegten Kristalle die Platte deutlich schwärzten. Der Verf. bemerkt, dass es, um scharfe Konturen der Kristallbilder auf der Platte zu erhalten zweckdienlich ist, die

zu untersuchenden Kristalle direkt oder nur durch ein dünnes Papierblatt getrennt auf die Platte zu legen. Der Verf. zeigt durch seine Untersuchungen, dass die Karlsbader Thermalquellen radioaktiv sind und sich die radioaktive Substanz in den Barytausscheidungen anreichert, während sich derartige Barytausscheidungen an zahlreichen anderen Orten, z. B. bei Teplitz, Dux, Bodenbach und a. O., vollständig radiumfrei erwiesen hatten.

R. Kremann.

436. Haitinger, L. und **Peters,** K. — *„Notiz über das Vorkommen von Radium im Monazitsande."* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIa, Bd. 113, p. 569—570, 1904.

Die Verff. studierten die Radioaktivität des Monazitsandes und kommen zum Schluss, dass die uranhaltigen Minerale die Träger der Radioaktivität seien. (Vergl. hierzu Ref. No. 269, Bd. I, 1904.) R. Kremann.

437. Eve, A. S. — *„On the Secondary Radiation caused by the β- and γ-Rays of Radium."* Phil. Mag. (6), 8, p. 669—685, 1904.

Thick plates of various substances were used as radiators, placed at a distance of 20 cm. from the Radium which was contained in a glass tube inside a second glass tube. For the radiation from liquids the liquids were placed in a tray. The degree of penetration was measured by placing screens of wood, aluminium, glass, brass and lead in front of the electroscope. The secondary radiations from β- and γ-rays are of the same character, for the various substances held the same relative positions for γ-rays alone, as for the β- and γ-rays jointly. The β-rays cause about 85 per cent of the secondary radiation and the γ-rays the remainder; this was confirmed by deflecting the β-rays by a strong magnetic field, and absorbing them by means of lead.

The secondary radiation from various substances follows approximately the same order as their densities; so, also, do the coefficients of absorption. The depth from which the secondary radiation comes varies from about 1,5 mm. in the case of lead to about 3 mm. for glass, paper, or aluminium, and it is practically independent of the state of the surface. Almost the same amount of radiation is obtained from solid iron as from iron filings; from liquid and solid paraffin; from ice and water; from paper, millboard, paper-mâché, and various woods. The most penetrating secondary rays are given by granite, slate, brick, and cement.

Magnetic Effects. In order to determine the nature of the secondary radiation caused by γ-rays, Radium was placed at the bottom of a hole reaching to the centre of a cylinder of lead 10 cm. high and 10.7 cm. in diameter, on which was placed a lead platform (1,2 cm. thick) carrying a small electroscope. On applying a strong magnetic field, so as to deflect the rays from the platform into the electroscope, the rate of discharge was almost doubled. As about 0,2 mm. of lead reduced the effect to half value, and 1 or 2 millimetres of lead removed it altogether, the rays deflected were of the nature of secondary radiation with low velocity and small penetrating power.

It is noteworthy that β-, γ- and Röntgen-rays all give rise to a secondary radiation consisting of moving particles having a negative charge. As cathode rays give rise to Röntgen rays, and the latter can cause rays of a cathode type, the process appears reversible, and it is probable that Röntgen, β- and γ-rays all produce secondary radiations of the Röntgen type as well as those of the β type.

Paschen's conclusion that γ-rays consist of negatively charged particles is not justified, for, clearly, he was dealing with a secondary radiation caused by the γ-rays, and proceeding from the outer layers of the lead envelope.

The γ-rays either consist of particles practically devoid of electric charge, or are of the type of Röntgen rays, or have a special character of their own hitherto unknown. W. W. Taylor.

438. Bragg, W. H. — *„On the Absorption of α-Rays, and on the classification of the α-Rays from Radium.“* Phil. Mag. (6), 8, p. 719—725, 1904.

The differences in the absorption of α- and β-rays of radioactive substances are explained by the hypothesis that the β-rays are liable to deflexion through collision, whereas the α-rays are not. Both kinds of rays suffer diminution of speed through the expenditure of energy on ionization, but, in the case of the α-rays, this is the only cause to which their „absorption“ is due.

The hypothesis is supported by the results of direct experiments, which also show that it is possible to divide the α-rays into classes, certainly two in number and probably four. Suppose a pencil of rays, emitted from the material, and confined by suitable lead stops, to cross an ionization chamber, consisting of a sheet of metal gauze and a metal plate; the ionization curve should show an effect due entirely to β- and α-rays, when the radium is out of range of the ionization chamber, and this effect should slowly increase as the distance between the chamber and the radium is diminished. When α-rays can just penetrate, there should be a sudden appearance of the ionization, and for a distance of approach equal to the depth of the ionization chamber, the curve should be a parabola, and afterwards is should be a straight line.

This is realized in the experiments, but a further effect appears; as the radium is gradually brought nearer to the chamber, the straight line suddenly changes its direction; and there appear to be two or three such changes. The curve is, thus, a rectilinear polygon with the corners rounded off. Further, the slope of the last side, representing effects close to the radium, is nearly four times the slope of the first side, the slopes of the two intermediate sides are probably two and three times that of the first. W. W. Taylor.

439. Bragg, W. H. and **Kleeman,** R. — *„On the Ionization Curves of Radium.“* Phil. Mag. (6), 8, p. 726—738, 1904.

In a previous paper (abstract no. 438) it was shown that the ionization in a shallow chamber increases in proportion to the amount of approach when the chamber is gradually brought closer to a source of α-rays, limited to a narrow cone; for, as the distance diminishes the curve includes rays from deeper and deeper strata in the radium. If the layer is thin, part of the ionization curve should be vertical, corresponding to the range of the rays from the lowest layer.

As a deposit of radium bromide on an irregularlyshaped fragment of glass tube gave indications of this effect, layers were carefully prepared by evaporation of a few drops of radium bromide solution in flat silver dishes. The curves obtained are of the form expected, consisting of a straight portion, curving vertically downwards at three points, correspond-

ing to the four different sets of rays. If the radium is heated to red heat, the two middle portions of the curve disappear, and the first portion decays in great part; this probably represents the rays from the last induced activity, while the two former represent the rays from the emanation and the first induced activity.

In most of the curves there is a return towards the vertical axis, especially in the first and last vertical portions of the curve, which is due to the fact that the α-particle is more effective at the end of its course.

The experiment described in the previous paper was repeated with a spherical ionization chamber, and the form of the curve was more clearly indicated.

In conclusion the authors give an explanation of an observation of Becquerel that the trace of a thin sheet of α-rays upon a photographic plate possessed less curvature, when deflected by a magnet, at greater distances from the source. W. W. Taylor.

440. Townsend, J. S. and **Hurst,** H. E. — *„The Genesis of Ions by the motion of Positive Ions, and a Theory of the Sparking Potential."* Phil. Mag. (6), 8, p. 738—752, 1904.

When a number n_0 of ions, are set free by the action of ultra-violet light from the negative electrode in a gas and travel in a uniform field to the positive electrode, the total number n of ions which arrive at the positive electrode is

$$n = n_0 \frac{(\alpha - \beta)\varepsilon^{(\alpha - \beta)d}}{\alpha - \beta\varepsilon^{(\alpha - \beta)d}}$$

where α is the number of molecules ionized by a negative ion in going through a centimetre of the gas, β the corresponding number for a positive ion, and d the distance between the electrodes. The values of α and β for pressures p and electric force X may be deduced from determinations of the currents between the plates at different distances apart, when p and X are constant. If the distance is increased to an amount such that

$$\alpha - \beta\varepsilon^{(\alpha - \beta)d} = 0$$

then n becomes infinite, and a current should continue to pass after the ultra-violet light has ceased to act on the electrode, that is if

$$d = a = (\log \alpha - \log \beta) / (\alpha - \beta),$$

n becomes infinite and $X \times a$ gives the sparking potential.

The quantities α and β were determined for air and hydrogen at various pressures, and the corresponding quantities a and $X \times a$ were calculated and compared with the experimentally determined sparking potential. The agreement is very close.

The values of the quantity β show that the positive ions in hydrogen are more active in producing ionization by collision than the positive ions in air; this is due partly to the fact that the free paths of the ions are longer in hydrogen than in air; but mainly due to the positive ions in hydrogen acquiring larger velocities along the same paths than the positive ions in air. Professor Townsend has added a „Note on the Potential required to maintain a Current in a Gas." W. W. Taylor.

441. Przibram, Karl. — *„Über das Leuchten verdünnter Gase im Teslafeld."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 14, p. 378—383, 1904.

Verbindet man eine Metallscheibe mit einem Pol eines Teslatransformators und bringt in das Feld eine evakuierte Röhre, so kann man durch Nähern und Entfernen der Röhre verschiedene Potentialdifferenzen

in ihr hervorbringen. Verf. benutzt dieses Mittel, um relative Bestimmungen des Entladungspotentials zu machen. Er kommt zu folgenden Resultaten. Mit abnehmendem Druck nimmt, wie bekannt, das Entladungspotential ab; mit wachsendem Durchmesser des Gefässes (unter 5 cm) nimmt es ab; in H_2 ist es kleiner als in Luft; in CO_2 für Kugeln bis 3 cm grösser, für grössere Durchmesser kleiner als in Luft. Verf. misst noch das Gefälle in einer von Ebert und Wiedemann beschriebenen geschichteten Entladung- die Maxima des Gefälles liegen im Anfang der hellen Schichten, wo diese auch am hellsten sind. Der Schluss beschäftigt sich mit einigen Besonder; heiten der Büschelentladung. W. Kösters.

442. **Campetti**, A. — „*Sulla dispersione dell' elettricità nei vapori di iodio.*" (Über die Zerstreuung der Elektrizität in Joddämpfen.) Acc. R. delle Sc. di Torino, 40. Sitz. v. 20. Nov. 1904.

Der Verf. hat Versuche zu dem Zwecke angestellt, einmal die Leitfähigkeit von Gasen bei hohen Temperaturen und zweitens den Einfluss des Elektrodenmateriales auf die Ionisation des Gases, besonders in Beziehung mit der eventuellen chemischen Wirkung zwischen den Elektroden und dem Gas genau zu untersuchen. Die Versuche wurden mit Joddämpfen und mit Luft, mit Platin- und Silberelektroden bei verschiedenen Temperaturen (300 ° bis 535 °) ausgeführt. Die Zerstreuung wird durch ein Exnersches Elektroskop, die Temperatur durch eine thermoelektrische Platin-Platiniridiumkette bestimmt.

Es ergaben sich die folgenden Resultate:

Die Zerstreuung in der Luft ebenso wie im Jod bei Temperatur von 425 ° bis 500 ° scheint grösser für die negative als für die positive Elektrizität zu sein. Bei etwa 530 ° wird in der Luft das Gegenteil beobachtet; wahrscheinlich ist dies dem Glühen der Gefässwände und der Elektroden zuzuschreiben. Die Natur der Elektrode zeigt keinen Einfluss auf die Zerstreuung in Luft, dagegen einen grossen Einfluss auf die Zerstreuung in Joddämpfen; bei der Silberelektrode ist hier nämlich die Zerstreuung bedeutend grösser. Daraus folgt, dass in dem Falle einer Silberelektrode in Joddämpfen eine Ionisation infolge der chemischen Wirkung stattfindet.

Turin, Phys. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

443. **Rebenstorff**, Hermann. — „*Ein einfacher Apparat zur Untersuchung der Nebelbildung und über Anordnung der Nebelkerne bei der elektrischen Spitzenentladung.*" Physik. ZS., V, p. 571—574, 1904

Grössere Apparate zur Untersuchung der Nebelbildung in durch Entspannung übersättigter Luft erhält man durch Einbringen dichter Kollodiumballons in mit etwas Wasser versehene Flaschen. Durch Aufblähen des Ballons verdichtet man auch die Luft in der fest verschlossenen Flasche. Durch wiederholte Entspannungen wird diese Luft staubfrei und gibt erst nach Aufhebung von 25,5 cm Hg-Überdruck (bei 750 mm Barometerstand) den von C. T. R. Wilson entdeckten regenschauerartigen Niederschlag. Lässt man Nebelkerne in der Flaschenluft entstehen, so bildet sich je nach ihrem Kondensationsvermögen bei einer grösseren oder geringeren Entspannung Nebel. Die Apparate können also dazu dienen, die Umstände bei der Kernbildung und das Kondensationsvermögen der Nebelkerne zu untersuchen. Statt der Kollodiumballons sind auch dünnwandige Gummiblasen anwendbar, die anscheinend keine störenden Dämpfe an die Flaschenluft abgeben, wenn sie unter Wasser in der Flasche aufgebläht werden.

Die durch elektrische Spitzenentladung entstehenden Nebelkerne besitzen verschiedenes Kondensationsvermögen.

Nach dem Ausströmen kleiner Elektrizitätsmengen aus einer Platinspitze befinden sich in deren Nähe Kerne, die bereits durch eine Entspannung um 2 cm Quecksilberdruck als Nebeltröpfchen sichtbar werden. In weiterem Abstande sind in viel grösserer Menge Kerne von kleinerem Kondensationsvermögen vorhanden.

Nach Entspannungen um 9 cm Druck sieht man beim Ausströmen geringer Elektrizitätsmengen interessante Formbildungen der Nebel. Negative Spitzenentladungen bilden Kerne, die auf einer Kugelhaube angeordnet sind, welche sich mit zunehmendem Radius von der Spitze entfernt und öfters in einen Zylindermantel sich umwandelt. In andern Fällen wird ein Ring von Nebeltröpfchen sichtbar, der sich von der Spitze fortbewegt. Positive Entladungen rufen Nebelstreifen (5—8) hervor, die von der Spitze aus auf dem Mantel eines stumpfwinkligen Kegels fortschreiten.

Es sei hier auf die entfernte Ähnlichkeit der Lichtenbergschen Entladungsfiguren mit den beobachteten Nebelformen aufmerksam gemacht. Von letzteren sind die negativ entstandenen nicht selten sehr schöne Gebilde.

Autoreferat.

444. Tafel, Julius. — *„Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd. II.“* Ann. d. Phys. (4), 14, p. 206—207, 1904.

Der Verf. wendet sich gegen die von G. C. Schmidt geäusserte Ansicht, dass die starke Fluoreszenz des durch Verbrennen hergestellten Zinkoxyds unter Kanalstrahlen Verunreinigungen zuzuschreiben sei. Schmidt habe nur nachgewiesen, dass das von ihm benutzte Zinkoxyd Kadmium enthalten habe, sei dagegen überhaupt nicht auf die Entdeckung Tafels eingegangen, wonach Zinkoxyd seine Fluoreszenz verliert, wenn man es unter starkem Druck zerreibt. W. Kösters.

445. Nernst, W. und **Barret,** W. — *„Über die elektrische Nervenreizung durch Wechselströme.“* (Vortrag, gehalten auf der Versammlung der deutschen Bunsengesellschaft zu Bonn 1904.) ZS. f. Elektrochem., 10, p. 664—668, 1904.

Sehr hoch frequente Wechselströme üben verhältnismässig geringe physiologische Wirkungen aus, während Gleichströme oder langsame Wechselströme von gleicher Stärke oft schon tödlich wirken. Die Auffassung, dass schnelle Wechselströme nur auf der Körperoberfläche sich fortpflanzen und deshalb nicht wirken können, ist irrtümlich. Der eine der Verf. hat bereits vor einer Reihe von Jahren eine Theorie aufgestellt, durch die jene Tatsachen sich ungezwungen erklären lassen. Zur Prüfung dieser Theorie sind neue Versuche angestellt worden. Die Grundzüge jener sind folgende: Wechselströme bewirken Konzentrationsänderungen, die sich mit der Stromrichtung ändern; erreicht ihr Mittelwert einen bestimmten Betrag, so tritt physiologische Wirkung ein. Im Organismus treten die Konzentrationsänderungen nur an den halbdurchlüssigen Membranen auf, indem dieselben dem Transport von Salz plötzlich hindernd entgegentreten. An diesen Membranen befindet sich also der Sitz der Reizung. Die Konzentrationsverschiebung durch den Strom wird teils wieder aufgehoben durch das Zurückdiffundieren des Salzes. Weiter findet man, dass die gerade noch Reiz ausübende Stromintensität mit der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl des Stroms proportional ansteigt. Annähernd wurde diese Beziehung schon früher

durch Versuche von v. Zeynek über Nervenreizungen an Fingerspitzen geprüft.

Die neuen Versuche sind alle mit demselben Wechselstromgenerator angestellt, so dass sie mit einander vergleichbar sind. Der Strom geht einerseits zu einem Flüssigkeitsnebenschluss, andererseits zu zwei Platinspitzen, über die der mit physiologischer Kochsalzlösung befeuchtete Nerv des Nervmuskelpräparates eines Frosches gelegt ist. Das eine Ende des Präparates ist befestigt, das andere bewegliche mit einem Spiegel versehen, so dass die kleinsten Bewegungen mit Fernrohr und Skala beobachtet werden können. Durch Veränderung des Nebenschlusses wird die Stromstärke i variiert. Auf diese Weise wird für jede Schwingungszahl die Stromstärke i ermittelt, die gerade noch Reizung hervorruft. Die gefundenen Werte erfüllen mit erstaunlicher Genauigkeit die von der Theorie geforderte Gleichung $i = C\sqrt{n}$ Mikroampere, dabei variiert n von 100—2000; hier bedeutet C eine Konstante des betreffenden Präparates. Bei Versuchen mit einem von einem singenden Lichtbogen erzeugten Wechselstrom ($n = 6500$) stimmen die Resultate nicht mit der Theorie überein. Es kommt dies daher, dass hier die gemachte Voraussetzung, dass der Wechselstrom sinusförmig ist, nicht erfüllt ist, und dass ferner Natur und Stärke des Lichtbogens auf den Stromverlauf einwirken. Aus ähnlichen Gründen sind auch die Entladungen von Leydener Flaschen zur Bestätigung der Theorie unbrauchbar. G. Just.

Stöchiometrie.

446. Cuthbertson, C. — *„The Refractive Indices of the Elements.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 283—284, 1904.

It has been found that in the case of the five inert gases of the atmosphere, and again in the case of the halogens, that a simple relation holds between the refractivities of the individual members of these groups. The figures given by Le Roux for phosphorus, arsenic, and sulphur do not show any such relationship, and the author has therefore redetermined their refractivities, using a Jamin refractometer adapted for high temperatures. He finds that in this group also, the refractivities are in the ratios of small integers. In each of the families mentioned, N, O, and Ne are followed, respectively by elements whose refractivities are four times as great; there are therefore reasons for believing that the elements composing the series N, O, F, and Ne, and P, S, Cl, and A are, in some sense, homologues. The power to retard light seems to be closely connected with the valency. F. S. Spiers.

447. Tumlirz, O. — *„Die innere Arbeit bei der isothermen Ausdehnung des trocken gesättigten Wasserdampfes.“* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. IIa, p. 380—387, 1904.

Der Verf. hatte früher (diese Sitzungsber., Bd. 106, Abt. IIa, p. 654, 1897) gefunden, dass die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei konstantem Drucke von der Kondensationsgrenze bis zu jener Adiabate, welche die Kondensationsgrenze im Punkte $t = 100^0$, $p = 1$ Atm. trifft, für jeden Druck denselben mittleren Wert hat und zwar den Wert 0,5256.

Für das Gebiet von überhitztem Wasserdampf — jedoch nicht für die Kondensationsgrenze — fand der Verf. (diese Sitzungsber., Bd. 108, Abt.

IIa, p. 395, 1899), dass die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen Konstante sind und die folgenden Werte haben:

$$C_p = 0{,}4741;\ c_v = 0{,}3639\ \frac{c_p}{c_v} = 1{,}3026.$$

Aus der Gegenüberstellung beider Resultate schliesst nun der Verf., dass bei der Überhitzung von trocken gesättigtem Wasserdampf in der Nähe der Kondensationsgrenze eine innere Arbeit zu leisten ist. Der Verf. leitet für die Änderung der inneren Energie des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen die Formel:

$$A(U_t - U_t') = 568{,}1 - D_t + 0{,}3639\,t\,\mathrm{cal}$$

ab, worin D_t die Dampfwärme bei der Temperatur t^0 bedeutet. Bei der Bestimmung dieses Wertes der Änderung der inneren Energie findet der Verf., dass derselbe bei $49{,}46^0 = 0$ wird, d. h., es wird bei dieser Temperatur keine innere Arbeit geleistet. Über $49{,}46^0$ ist dU positiv, d. h. ein Teil der zugeführten Wärme wird zur Überwindung innerer Kräfte verbraucht.

Unter 49,46 jedoch ist dU negativ, die inneren Kräfte des Systems leisten Arbeit.

Der Verf. schliesst aus diesem Umstand, dass über 49,46 im Dampf komplexe Molekel enthalten seien, während unterhalb der genannten Temperatur, dieselben im statu nascendi dissoziiert sind.

R. Kremann.

448. Batschinsky, A. — *„Beziehungen für die thermischen Eigenschaften der Stoffe."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 14, p. 288—308, 1904.

Aus der van der Waalschen Gleichung in Verbindung mit dem Mathiasschen Gesetz lässt sich folgern, dass das Produkt

$$p \cdot v \cdot V$$

(p = Druck, v = Dampf-, V = Flüssigkeitsvolumen) eine lineare Funktion der Temperatur ist. Wegen der Unvollkommenheit der van der Waalschen Gleichung darf man nicht erwarten, dass diese Abhängigkeit streng gilt, jedoch darf man hoffen, dass

$$p \cdot v \cdot V = f(T)$$

eine einfache Funktion ist. In der Tat erwies sie sich als eine Parabel.

In Verfolgung dieses Gedankens erhielt der Verf. die Beziehung

$$p \cdot v \cdot V = -BT - D + \sqrt{2(C - BD)}\ \sqrt{\vartheta - T},$$

worin B, C, D Konstante, ϑ die kritische Temperatur ist. Der Verf. wendet nun diese Beziehung auf Beobachtungen von Ramsay und Young, Young, Young und Thomas auf Äthyläther, Methylformiat und Fluorbenzol an. Die berechneten Werte stimmen mit den beobachteten gut überein, jedoch um so schlechter, je mehr man sich der kritischen Temperatur nähert. Ausser den erwähnten Beziehengen findet Verf. durch theoretische Behandlung in Verbindung mit vorhandenen Beobachtungen weitere thermische Beziehungen, aus denen besonders hervorzuheben ist, dass die innere Verdampfungswärme der Differenz der Quadrate der Dichten von Flüssigkeit und Dampf angenähert proportional ist.

W. Kösters.

449. Verschaffelt, J. E. — *„The influence of admixtures on the critical phenomena of simple substances and the explanation of Teichner's experiments."* Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl. No. 10 (Transl. fr.: Versl. Kon. Akad. v. Wet., Amsterdam, 24 December 1904, p. 508 bis 516).

The purpose of this communication was to show that the experiments, made by Teichner with carbon tetrachloride in the neighbourhood of the critical temperature, which seemed to be in disagreement with the views of Andrews and van der Waals, may be explained, at least qualitatively, by the presence of small quantities of an admixture.

Phys. Inst. d. Univ. Leiden. (Eing. 15. Febr. 1905.)

Autoreferat.

450. Caubet, F. — *„Die Verflüssigung von Gasgemischen. Gruppe: Kohlendioxyd, Stickoxydul.“* ZS. f. phys. Chem., Bd. 49, p. 101—124, 1904.

„Das Problem der Statik eines beliebigen Gasgemisches war (bei früheren ähnlichen Untersuchungen d. Verf.) vollständig gelöst, wenn man sorgfältig die Grenzfläche bezüglich der beiden Flüssigkeiten und ein genügend enges Netz von Isothermen für jedes Mischungsverhältnis konstruiert hat.“ Dementsprechend wird eingehend die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten besprochen und einige isotherme und isobare Schnitte diskutiert. Für 7 Gemische der beiden Flüssigkeiten werden experimentell Isothermen bestimmt.

A. Geiger.

451. Tammann, G. — *„Über den Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und Wismuts.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 54 bis 60, 1904.

Bis zu den Drucken von 3000 kg/cm^2 konnte Bildung neuer Wismutmodifikationen nicht beobachtet werden.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte von Zinn und Wismut unter erhöhtem Druck, durch Aufnahme der Erstarrungskurven, erfolgte in einem kleinen elektrischen Widerstandsofen, welcher sich in einer mit Rizinusöl gefüllten Stahlbombe befand. Der Druck wurde bis zu 3000 kg/cm^2 gesteigert. Die Änderung des Schmelzpunktes ($\triangle t$) lässt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

$$\text{Für Wismut:}\quad \triangle t = -0{,}00386\,(p-1)^0.$$
$$\text{Für Zinn:}\quad \triangle t = +0{,}00216\,(p-1)^0.$$

p ist der Druck in kg/cm^2. Es sinkt also beim Wismut der Schmelzpunkt mit zunehmendem Druck, während er beim Zinn steigt, in Übereinstimmung mit den beim Schmelzen stattfindenden Volumenänderungen.

Die nach der Clausius-Clapayronschen Gleichung berechneten Werte für $\frac{dT}{dp}$ stimmen für Quecksilber, Kalium und Natrium mit den experimentell ermittelten gut überein, während bei Wismut und Zinn die Abweichungen nicht unerheblich sind, was wahrscheinlich durch mangelhafte Bestimmung der Volumenänderungen beim Schmelzen bedingt ist.

Die Krümmung der Schmelzkurven gegen die Druckachse ist meist sehr gering.

Koppel.

452. Kremann, R. — *„Über das Schmelzdiagramm von Anthrazen-Pikrinsäuregemischen.“* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. II, 5. Sitzung vom 1. Dez. 1904.

Der Verf. berichtet, dass sich die Verbindung Pikrinsäure-Anthrazen nur durch einen Knick im Schmelzdiagramm zu erkennen gibt. An Hand dieses Falles führt er aus, dass es auch in solchen Fällen möglich sein dürfte, den Dissoziationsgrad der betreffenden Verbindung zu ermitteln, indem man den der Verbindung angehörigen Teil der Schmelzkurve extrapolatorisch verlängert. Da es sich hierbei nur um ein kleines, aller Wahr-

scheinlichkeit parallel zur Ordinatenachse verlaufendes Stück der Schmelzlinie handelt, kann man keinen grossen Fehler machen, wenn man dann die vom Verf. in seiner Veröffentlichung über das Schmelzen dissoziierender Stoffe mitgeteilte Methode (vgl. Ref. No. 25, 32, Bd. I, 1904) auf das nunmehr vervollständigte Schmelzdiagramm von 100 Molekülprozenten Verbindung Pikrinsäure-Anthrazen einerseits, 100 Molekülprozenten andererseits, anwendet.

Graz, Chem. Univ.-Laboratorium. (Eing. 23. Jan. 1905.)

Autoreferat.

453. v. Wittorff, N. — *„Das Schmelzpunktsdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 85—92, 1904.

NO löst sich in NO_2 in solcher Menge, dass die entstehende blaue Flüssigkeit annähernd die Zusammensetzung N_2O_3 besitzt. Es war bisher aber noch nicht sicher, ob dieser Schmelze eine kristallisierte Substanz gleicher Zusammensetzung entspräche. Deswegen wurde das Schmelzpunktsdiagramm der Gemische von NO_2 und NO aufgenommen, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

Zusammensetzung des Gemisches in Gewichtsprozenten		Anfangstemperatur der Kristallisation
NO_2	NO	Grad
99,9	0,1	— 10
91,2	8,8	— 18
82,9	17,1	— 31,7
80,0	20,0	— 37,7
71,0	29,0	— 73,0
63,6	36,4	— 108,5
61,6	38,7	— 104,5

Aus der graphischen Darstellung dieser Resultate ergibt sich, dass zwei Schmelzpunktslinien existieren, die einen kryohydratischen Punkt bei — 112° haben; auf der einen Linie scheidet sich festes NO_2, auf der anderen festes N_2O_3 (dunkelblaue Kristalle) ab. Der Schmelzpunkt dieses Stoffes liess sich zu — 103° bestimmen. Mischungen mit höherem NO-Gehalt als in der obigen Tabelle angegeben, sind nicht darstellbar.

Ausser der Verbindung N_2O_3 bilden NO und NO_2 in dem untersuchten Gebiet keine andere kristallisierte Verbindung. Koppel.

454. v. Obermayer, A. — *„Über den Ausfluss fester Körper, insbesondere des Eises, unter hohem Drucke."* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIa, Bd. 113, p. 511—566, 1904.

Der Verf. presste plastische Substanzen, wie z. B. Ton, Wachs, Blei, sowie auch Eis mittelst einer hydraulischen Druckvorrichtung durch eine dünne Ausflussöffnung.

Die ausfliessenden Blöcke zeigen meist deutlich die Ausbildung einer Struktur, die an deren Längsbrüchen ersichtlich ist und ihren Grund hat in der tangentiellen Verschiebung der einzelnen Teilchen. Die Entstehung einer Struktur wird durch Inhomogenität eines Materials begünstigt.

Was den Zusammenhang zwischen Druck und Ausflussgeschwindigkeit anlangt, ergab sich, dass letztere bei Weichparaffin und Eis — wie auch Tamman zeigte — proportional der dritten Potenz des Druckes wächst. Bei Schwarzpech nimmt die Ausflussgeschwindigkeit bei kleinen Ausflussöffnungen sehr nahe proportional der ersten Potenz des Druckes zu, während bei Ton, wo das Ausfliessen erst von einem bestimmten Drucke

an beginnt, die Geschwindigkeit beim Überschreiten einer bestimmten Druckgrenze viel rascher als der Druck steigt.

Gelegentlich der Besprechung des Ausflusses des Eises unter hohen Drucken verbreitet sich der Verf. auch über die Theorie des Gletschereises.

R. Kremann.

455. Vaubel, W. — *„Über die Molekulargrösse der Verbindungen im festen Zustande und die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung."* Journ. f. prakt. Chem., p. 545—560, 1904.

Nach einer Kritik der Molekulargewichtsbestimmungsmethoden von J. Traube und Longinescu (vgl. Phys.-Chem. Centralbl., II, No. 381) zeigt Verf. die bessere Geltung seiner auf der Dampfdruckverminderung beruhenden Methode (vgl. Vaubel, Theoretische Chemie, I, 135 u. ff.).

Seine Resultate über das Wesen des osmotischen Druckes sind kurz folgende.

Beim Lösen eines Körpers in H_2O tritt folgender Vorgang ein

$$(H_2O)_6 + M = (H_2O)_5M + H_2O.$$

Das herausgelöste H_2O-Molekül übt die Funktionen eines Dampfmoleküls aus. Infolge seines Ausdehnungsbestrebens bewirkt es die Erscheinungen des osmotischen Drucks.

Das Arbeitsquantum, welches durch Auflösen eines Körpers im Wasser beim Gefrierpunkt entzogen wird, steht zu dem beim Siedepunkt etwa im Verhältnis 227,6 : 63.

Der osmotische Druck einer Lösung entspricht fast genau dem Druck, welcher sich aus der Siedepunktserhöhung berechnet.

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Auflösen des Körpers in Wasser lässt sich durch die Bewegungen des entsprechenden Dampfmoleküls H_2O und diejenigen des gelösten Körpers erklären, die Siedepunktserhöhung nur durch die die Dampfbildung verzögernde Wirkung der Bewegungen des H_2O-Moleküls, das durch den gelösten Körper aus dem Komplex $(H_2O)_6$ verdrängt wurde. Die Wirkung des gelösten Körpers ist darin = 0 zu setzen. Dieser Satz wird für 1 % Rohrzuckerlösung zahlenmässig erläutert.

Grossmann.

456. Emsländer, F. und **Freundlich,** H. — *„Oberflächeneinflüsse beim Bier und bei der Bierbereitung."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 317 bis 328, 1904.

Verff. hatten sich zur Aufgabe gestellt, den für andere Kolloide bekannten Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung an der Grenzfläche und Konzentration daselbst, die Adsorptionswirkungen und elektrischen Eigenschaften der Kolloide des Bieres zu erforschen. Es wurde festgestellt, dass die Kolloide des Bieres zur Kathode getrieben werden, ebenso wie der kolloidale Farbstoff. Für die Adsorptionsfähigkeit der Bierkolloide spricht

1. Zusammenhang zwischen Schaumhaltigkeit und „Vollmundigkeit". Denn Schaumgehalt geht parallel mit dem Kolloidgehalt. Vollmundigkeit kann auch bedingt sein durch Anwesenheit der Kolloide, indem man Adsorption der Geschmackstoffe an ihrer Oberfläche annimmt.

2. Verhalten des CO_2 im Bier. Bier enthält mehr CO_2 als die entsprechenden Alkoholwassergemische. Chemische Bindung scheint ausgeschlossen, dagegen ist Adsorption von CO_2 durch positive Kolloide schon früher beobachtet, und ferner gestattet diese An-

nahme einige sonst schwer erklärbare Tatsachen zu erklären, so den Parallelismus von Vollmundigkeit und CO_2-Gehalt.

3. Die Erscheinungen beim Filtrieren. Es wird oft ein grosser Teil der Extraktivstoffe von den zu lösenden Kolloiden adsorbiert auf dem Filter zurückgehalten.

Eine Rolle bei der Bierbereitung spielen die Quellungserscheinungen, d. h. Adsorption von Wasser unter Wärmeentwickelung, z. B. beim Einweichen der Gerste, andererseits ist die Gerste, je schlechter ihr Wachstumsprozess vor sich gegangen, um so schwieriger zu trocknen, da eben mehr Wasser adsorbiert ist.

Schliesslich wird durch einige Versuche gezeigt, wie gross der Einfluss der Gefässwand auf die Geschwindigkeit des Gärprozesses ist; diese steigt mit grösserer Benetzbarkeit der Wand, da die auslösende Wirkung auf die übersättigte Gaslösung steigt. A. Geiger.

457. **Neville,** A. and **Pickard,** R. H. — „*Studies on Optically Active Carbimides. Part. I.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 685—690, 1904.

The paper deals with

I. the preparation of some optically active carbimides,
II. the use of such compounds for the resolution of synthetic alcohols and amines containing asymetric carbon atoms,
III. the measurement of the velocity of reaction between such compounds and various alcohols and amines, with the object of contrasting the influence on the velocity of such reactions of
  1. the constitution of the alcohols and amines,
  2. the temperature,
  3. the solvents,
  4. various catalytic reagents. E. W. Lewis.

458. **Power,** F. B. and **Tutin,** F. — „*A Lævorotatory Modification of Quercitol.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 624—629, 1904.

The authors have obtained from the leaves of Gymnema sylvestre a pentahydroxyhexahydrobenzene, melting at 174° and having $[\alpha]_D - 73{,}9°$, isomeric with d-quercitol. The isomerism is stereochemical, but the one substance is not the optical antipode of the other, d-quercitol having $[\alpha]_D + 24{,}16°$.

Since quercitol has the constitution

CH_2
HO · HC   CH · OH
HO · HC   CH · OH
CH · OH

the following eight optically active modifications are possible, together with the corresponding racemic mixtures:

+ + + +	— + + +	+ + — +	+ + — —
— — — —	+ — — —	— — + —	— — + +

Two internally compensated modifications are also possible, viz:

+ — — + and + — + —.

It is impossible at present to decide which of these configurations should be ascribed to d-quercitol and to the new isomeride respectively. E. W. Lewis.

459. Patterson, T. S. — *„The Comparison of the Rotation-values of Methyl, Ethyl and n-Propyl Tartrates at different Temperatures.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 765—776, 1904.

The following is a summary of the results obtained and described in the paper:

1. It is shown that methyl tartrate is capable of existence in a solid form melting at 61,5°.
2. Data for the variation of rotation with change of temperature of methyl, ethyl, and n-propyl tartrates are given.
3. It is shown that comparisons of these data at identical temperatures are of little value, especially at low temperatures.
4. Since the rotations of methyl, ethyl and n-propyl tartrates vanish at 0°, — 34°, and — 60° respectively, it may be assumed that these substances are in corresponding optical conditions at these temperatures, and in general that at T°, (T — 34°) and (T — 60°), the methyl, ethyl and n-propyl esters will also be in corresponding conditions as regards rotation.
5. It is shown that comparisons effected at corresponding temperatures are much more satisfactory than those obtained at identical temperatures.
6. If the rotations are taken at corresponding temperatures, the increment of 2 CH_2 in passing from methyl to ethyl tartrate rather more than doubles the rotation, whilst the next increment of 2 CH_2, in passing to n-propyl tartrate, increases the rotation 1,41 times. The rotation of n-propyl tartrate is therefore almost three times that of methyl tartrate.
7. These regularities persist within wide limits of temperature.

E. W. Lewis.

460. Hulett, G. A. — *„The solubility of Gypsum as affected by the size of Particles and by Different Crystallographic surfaces.“* Journ. Amer. Chem. Soc., 27, 49, 1905.

The fact that a fine grained solid, in contact with its solution, becomes coarse grained has been connected with the difference in surface energy at the boundary of the solid and solution.

Calculations from the results obtained with gypsum, show that the increase in surface energy due to decreasing the particles to 0,1 μ would be about 2×10^7 absolute units per gram.

About $^1/_2$ calorie in heat units.

This fine powder produces a solution some 20 % more concentrated than the coarse powder.

While this energy difference is comparable with that of allotropic modifications, other causes of the observed difference in solubility have been looked for and especially has the possibility of different crystallographic surfaces having different solubilites been tested.

Three perfect crystals of gypsum, where the faces (010) (110) and (111) were of about equal area, were scaled off in a tube with the saturated solution, and maintained at 25° ± 0,1 for 5 months.

If the faces have different solubilities there would be a continual dissolving from some and a depositing on the less soluable ares. The various diameters would thus change but careful measurements before and after (the 5 mouths at 25° with frequent rotating) gave no indication of the expected change, while the concentration of the solution remained the same

as that saturated by (010), a result that indicates that the difference in solubility is due only to the difference in surface energy at the boundary solid-solution.

It is further shown in this paper that on adding finely ground powder to water, a supersaturated solution is at once produced; which slowly decreases in concentration to the normally saturated solution, requiring in the case of gypsum the abnormally long time of 17 days to reach final equilibrium.

Attention is called to the importance of this point in determining solubilities of substances of small solubility, if the finely ground powder is used equilibrium is approached from the supersaturated side and not from the undersaturated side as has often been assumed. Attention is called to the advantage of using larger crystals or coarse powder and rotating the solvent over the solid.

Ann Arbor, University of Michigan. (Eing. 30. Januar 1905.)
Author.

Chemische Mechanik.

461. Mache, H. — „*Über die Explosionsgeschwindigkeit in homogenen Knallgasen.*“ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. IIa, p. 341—354, 1904.

Schreitet eine Explosion in einer Röhre, einmal in einer zu dieser senkrechten Ebene, ein andermal in einer unter einem Winkel und zur Röhre geneigten Fläche fort, dann sind die diesbezüglichen Geschwindigkeiten des Fortschreitens e und $\frac{e}{\sin \alpha}$ proportional dem Flächeninhalte der beiden fortschreitenden Brennflächen. Dieser Satz ist jedoch identisch mit dem Gouyschen Satz, dass der Gaskonsum einer Flamme eines homogenen Knallgases ihrer Oberfläche direkt proportioniert ist. Dieser Satz kann ganz vortrefflich zur Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeit dienen und hat die Eigentümlichkeit, dass er auch für gekrümmte Flächen gilt. Dies ergibt sich aus der Formel der Abhängigkeit der Explosionsgeschwindigkeit e von der Anfangstemperatur des zur Verbrennung gelangenden Gases, die unter Benutzung der Formel von Mallard und Le Châtelier lautet:

$$c = \frac{W}{\varrho \gamma (\tau - t)},$$

worin W die ausschliesslich für Erhitzung des Knallgases von der Anfangstemperatur zur Entzündungstemperatur τ angewandte Wärmemenge und ϱ und γ die Dichte und spezifische Wärme des betreffenden Gases bedeuten.

Der Verf. betont, dass die auf dem Gouyschen Satz fussende Bestimmung der Explosionsgeschwindigkeit bedeutend genauere Resultate gibt, als das von Mallard und Le Châtelier verwendete Verfahren der Messung der fortschreitenden Brennfläche mittelst geeigneter Registriervorrichtungen.

Der Verf. teilt einige Versuchsresultate über die Explosionsgeschwindigkeit verschiedener Leuchtgas-luftgemische mit, die in Übereinstimmung mit dem Gouyschen Satz ergaben, dass die normale Explosionsgeschwindigkeit, d. i. nach Verf. die Geschwindigkeit der normal zur Fläche, auf der die Entzündung erfolgt, fortschreitenden Explosion, von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig ist und nur mit dem Mischungsverhältnis variiert. Für ca. 20 % Leuchtgas ist die Explosionsgeschwindigkeit ein Maximum.

Durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit hofft Verf. Aufschluss über die tangentiale Explosionsgeschwindigkeit (das ist die Explosionsgeschwindigkeit in der Richtung der Entzündungsebene) zu erhalten.

R. Kremann.

462. Sand, Henry J. S. — „*The Rôle of Diffusion during Catalysis by Colloidal Metals and Similar Substances.*“ Proc. Roy. Soc., 74, p. 356 to 369, 1905.

This paper contains an criticism of the opinion expressed by Nernst (ZS. Phys. Chem., XLVII, 55) that the catalytic decomposition of hydrogen peroxyde due to colloidal metals probably takes place practically instantaneously on the surface of the catalyser and that the velocity actually measured is that with which diffusion and convection renew the solute in contact with the catalytic particles.

As a result it was shown that Nernst's hypothesis would lead us to expect the reaction to proceed as one of the first order, a conclusion which agrees with the experimental results found by Bredig and his pupils. The actual values of the experimental velocity constants are however far too small to allow us to reconcile them with Nernst's suggestion and the latter must therefore be rejected.

In order to arrive at this result minimum theoretical values for the rate of the reaction were calculated on Nernst's hypothesis. For this purpose the particles were assumed to be spheres of a diameter of 0,5 μ, surrounded by diffusion-layers which occupy the whole of the liquid. The diffusion-coefficient of hydrogen peroxyde at 25^0 was assumed to be 10^{-5} cm^2/sec a value which is smaller than that of most substances with heavier molecules.

The great part played by convection due to Brownian motion of the particles and stirring by gases etc. was demonstrated, it being pointed out that the experimental results regarding the dependence of the velocity-constants on the concentration of the catalyser can only be reconciled with the idea of a heterogeneous reaction if convection plays an important part.

Lastly it was shown that no experimental facts contradict the assumption that the velocity of the reaction is proportional to the concentration of the solute in immediate contact with the catalytic particles.

In conclusion Nernst's views regarding reaction-velocities in heterogeneous systems were criticised from a thermodynamical point of view and it was shown that whereas they may possibly be correct for most physical processes great caution should be exercised in applying them to processes of a chemical nature.

(Eing. 3. Februar 1905.) Author.

463. Rohland, Paul. — „*Über die Reaktionsfähigkeit des Kalziumsulfates in kolloidalen Medien.*“ ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 182—184, 1904.

In welcher Weise die Reaktionsfähigkeit eines anorganischen Stoffes durch ein kolloidales Medium beeinflusst wird, zeigt das Verhalten des Hemihydrates des Kalziumsulfates (Stuckgips) in Gelatinelösung. Das Hemihydrat hydratisiert sich nach dem Schema:

$$CaSO_4, \tfrac{1}{2}\,H_2O + 1\tfrac{1}{2}\,H_2O \longrightarrow CaSO_4, 2\,H_2O,$$

doch ist der Betrag der Hydrationsgeschwindigkeit kleiner als in reinem Wasser. Trotz der Hydratation bleibt der Erhärtungsvorgang aus, weil in diesem kolloidalen Medium die gegenseitige molekulare Durchdringung,

wie sie den festen Lösungen eigentümlich ist, nicht stattfinden kann (cf. auch P. Rohland, Der Stuck- und Estrichgips. Quandt u. Händel, Leipzig, 1904).
Autoreferat.

464. Burke, K. A. and **Donnan**, F. G. — *„Chemical Dynamics of the Alkyl Iodides.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 555, 1904.

This paper contains a study of the velocity of reaction between silver nitrate and the iodides of methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl and isoamyl in ethyl- and methyl-alcoholic solution. In each particular case the reaction was found to obey the bimolecular velocity-equation. The following table contains the velocity-coefficients for $\frac{N}{40}$-equivalent solutions at 24,5°.

Iodide	k_{EtOH}	k_{MeOH}	k^{MeOH}/k_{EtOH}
Methyl	0,000935	0,00180	1,92
Ethyl	0,00220	0,00442	2,00
n-Propyl	0,000984	0,00226	2,29
n-Butyl	0,000686	0,00145	2,11
iso-Butyl	0,000138	—	—
iso-Amyl	0,000565	—	—

So far as concerns the reactivities of the alkyl iodides (as measured in this way), it is found that methyl and isobutyl iodides are distinguished by an abnormally low, isopropyl iodide by an abnormally high reactivity.

When the proportions of the reactants or the concentrations of the reacting systems are varied, it is found that the velocity-coefficient also varies. Increase of the alkyl-iodide concentration diminishes the coefficient slightly, whilst increase of the silver nitrate concentration increases it greatly.

The products of the reaction are chiefly silver iodide, nitric acid, and ether. Some alkyl nitrate and a trace of aldehyde are also formed, but no aliphatic acid.

The rate ot oxidation of the alkyl iodides by air in presence of light, as roughly judged by the colourations produced in the solution, was found to run parallel to the reactivity as measured by silver nitrate (except in the case of methyl iodide).

For a discussion of the results obtained and their relation to the work of others, reference must be made to the original. The work is being continued.

(Eing. 15. Februar 1905.) Author (Donnan).

465. Bajkow, A. A. — *„Izsljedowanie splawow mjedi i surmy i jawlenij zakalki, w nich nabljudajemych.“* (Untersuchung der Legierungen des Kupfers mit Antimon und der an ihnen beobachteten Härtungserscheinungen.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 111—165, 1904.

Die Legierungen des Kupfers mit Antimon weisen ähnlich dem Stahl Rekaleszenzerscheinungen auf: sie erhalten verschiedene Eigenschaften je nach der Geschwindigkeit, mit welcher ihre Abkühlung erfolgte. Die Untersuchung dieser Legierungen versprach auch auf die Frage nach der Natur des Stahls Licht zu werfen.

Die Untersuchung umfasst nun folgende Punkte:

1. die Ermittelung der Schmelz- und Erstarrungspunkte der Cu-Sb-Legierungen in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung;
2. Bestimmung der Härte verschiedener Legierungen;
3. Bestimmung der elektromotorischen Kräfte von Elementen aus Sb und seiner Legierungen, getaucht in die Lösungen von $SbCl_3$;
4. Untersuchung der Rekaleszenzerscheinungen;
5. mikroskopische Untersuchung der Struktur der Legierungen.

Alle oben genannten Methoden führen zu vollständig übereinstimmenden Ergebnissen und entrollen uns ein vollständiges Bild der Gleichgewichte im System: Sb + Cu bei verschiedener Zusammensetzung und bei verschiedenen Temperaturen.

Beide Metalle bilden zwei wohl unterscheidbare Verbindungen: $SbCu_2$ von violetter Farbe und $SbCu_3$ von weisser Farbe mit einem Stich ins Grüne. $SbCu_2$ zersetzt sich bei 586°:

$$3\,SbCu_2 \rightleftarrows 2\,SbCu_3 + Sb.$$

$SbCu_3$ schmilzt bei 681°; sein Schmelzpunkt bildet ein relatives Maximum in der Schmelzkurve. Die erste eutektische Legierung hat die Zusammensetzung: 24% Cu und 76% Sb; ihr Schmelzpunkt liegt bei 524°; ihre Komponenten sind Sb und die Verbindung $SbCu_2$. Die zweite eutektische Legierung hat die Zusammensetzung: 69% Cu und 31% Sb; sie schmilzt bei 628°; ihre Komponenten sind Cu und die Verbindung $SbCu_3$.

Die Verbindung $SbCu_3$ ist fähig, feste Lösungen sowohl mit überschüssigem Sb, wie auch mit überschüssigem Cu zu bilden. Dementsprechend findet die Erstarrung in diesem Falle nicht bei konstanter, sondern bei immer fallender Temperatur.

Diejenigen Legierungen, welche mehr als 51% Cu enthalten, weisen Rekaleszenzerscheinungen auf: lässt man sie langsam erkalten, so beobachtet man, nachdem die Legierung schon fest geworden, ein Steigen der Temperatur, dann ein Konstantbleiben derselben, schliesslich wiederum ein Fallen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt — wie auch beim Stahl — in einer Umwandlung der Verbindung $SbCu_3$. Diese Verbindung ist dimorph. Die Modifikation β, welche bei höherer Temperatur beständig ist, kann leicht durch ein plötzliches Erkalten der Schmelze von entsprechender Zusammensetzung erhalten werden; ihr spezifisches Gewicht ist gleich 8,51. Lässt man die Modifikation β langsam erkalten, so wandelt sie sich bei 407° in die Modifikation α um, deren spezifisches Gewicht gleich 8,68 ist.

Dieselbe Umwandlung erleiden auch die festen Lösungen des Sb und des Cu in β-$SbCu_3$. Die Modifikation α der Verbindung $SbCu_3$ ist jedoch nicht imstande, überschüssiges Sb zu lösen und daher findet gleichzeitig mit der Umwandlung der Modifikation β-$SbCu_3$ in α-$SbCu_3$ auch eine Ausscheidung der Verbindung $SbCu_2$ statt.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Instituts der Ingenieure der Kommunikationswege. (Eing. 16. Januar 1905.) Centnerszwer.

466. Fernekes, Gustave. — „*Action of Amalgams upon Solutions* (*Reply to G. Mc. P. Smith*).“ J. Phys. Chem., 8, p. 566—570, 1904.

The object of this paper is to refute some statements made by G. Mc. P. Smith (see Centralbl., I, No. 842, p. 393), who attempted to explain the replacement of various elements in amalgams by the dissociation theory, whereas the explanation offered in my article is based entirely upon thermo-chemical data, laws of mass action, and chemical affinity.

Although concentrated solutions of KCl, $BaCl_2$, $MgCl_2$ and other salts will replace sodium in sodium amalgam with a greater or less degree of readiness, a reciprocal replacement does not always take place, as Smith expected from the theory of dissociation.

Various experiments were performed to show that baryum in baryum amalgam cannot be replaced by sodium from solutions of sodium salts. The reason for this must be attributed to the fact the baryum has a higher heat of formation than sodium amalgam. Sodium in sodium amalgam can however be replaced by potassium from solution of potassium salts and vice-versa. This can also be explained by the thermochemical data of Berthellot (Comptes rendus, 88, 1335, 1879). Two compounds of sodium and mercury, and two of potassium and mercury are known, with different heats of formation

1. $Na + Hg = HgNa + 10300$ cal,
2. $Na + Hg_6 = Hg_6Na + 21600$ cal,
3. $K + Hg\frac{3}{2} = Hg\frac{3}{2}K + 20300$ cal,
4. $K + Hg_{12} = Hg_{12}K + 34200$ cal.

From these data it may be seen that by varying the conditions either one or the other may be obtained.

(Eing. 27. Januar 1905.) Author.

467. Kremann, R. — *„Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in Wasseralkoholgemischen.“* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. II, 5. Sitzung vom 1. Dez. 1904.

Der Verf. zeigt, dass auch in alkoholischer Natronlauge die Esterverseifung eine vollständige, wenn auch etwa tausendmal langsamer als in wässeriger Natronlauge verlaufende Reaktion ist. Bei Verwendung verschiedener Alkohole konnte der Verf. die von Cajola und Cappelini gemachte Beobachtung, dass die Verseifung in höheren Alkoholen mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante und höherer innerer Reibung gleichwohl schneller verseift wird, bestätigen.

Das Studium des Einflusses des Wassergehaltes des betreffenden Alkohols in den einzelnen Fällen ergab jedoch, dass dieses Resultat in Einklang zu bringen ist mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie und auf geringe Mengen von Wasser zurückzuführen ist, die auch den über Kalk destillierten Alkoholen anhaften.

Es hat den Anschein, als ob verschiedene Ester in konzentriert alkoholischer Lösung gleich schnell verseift würden.

Graz, Chem. Univ.-Laboratorium. (Eing. 23. Jan. 1905.) Autoreferat.

468. Kremann, R. — *„Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in heterogenen Systemen. Die Verseifung im inhomogenen System.“* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse. Sitzung vom 15. Dez. 1904.

Der Verf. zeigte, dass es nicht angängig ist, aus der beobachteten Verseifungsgeschwindigkeit in heterogenem System einen Schluss auf den Mechanismus der Reaktion zu ziehen, da dieselbe durch rein physikalische Vorgänge, wie die Auflösungsgeschwindigkeit, bestimmt wird. So kommt es, dass die Esterverseifung bei schwer löslichen Estern, wie z. B. Benzoesäureäthylester, rein monomolekular verlaufen kann, während bei leichter löslichen Estern die Reaktionsordnung im Anfange der Reaktion monomolekular und gegen Ende derselben bimolekular verlaufen kann.

Graz, Chem. Univ.-Laboratorium. (Eing. 25. Jan. 1905.) Autoreferat.

Thermochemie.

469. Einstein, A. — „*Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme.*“ Ann. d. Phys. (4), Bd. 14, p. 354—362, 1904.

Die Arbeit bildet eine Ergänzung zu einer Abhandlung desselben Verf. über die „allgemeine molekulare Theorie der Wärme“ (Ann. d. Phys., 11, p. 170, 1903) und gibt aus dieser Theorie heraus einen Ausdruck für die Entropie eines Systems, eine Herleitung des zweiten Hauptsatzes und eine Untersuchung der Konstanten k, welche die „thermische Stabilität“ bestimmt.

Den Schluss bildet die Herleitung einer Beziehung

$$\lambda_m = \frac{0{,}293}{T}$$

zwischen der Wellenlänge des Energiemaximums λ_m der schwarzen Strahlung bei der Temperatur T und T. W. Kösters.

470. Tumlirz, O. — „*Die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe.*“ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 112, Abt. IIa, p. 1382—1396, 1903.

Der Verf. stellte eine Hefnerlampe einer Fläche vom Radius R im Abstande von 1 m so gegenüber, dass die Normale der Fläche horizontal ist und durch die Flammenmitte hindurchgeht. Die bestrahlte Fläche ist eine berusste Kupferplatte, die als eine Grundfläche eines zylindrischen Kupferzylinders, das durch die andere aus einer Steinsalzplatte bestehenden Zylindergrundfläche einfallende Licht bis zu 94 % absorbiert. Die aufgenommene Wärmemenge wird aus der Verschiebung der Flüssigkeitskuppe einer mit Öl gefüllten Kapillare, die an den Kupferzylinder angepresst war, abgeleitet. Es ergab sich aus Versuchen, dass die in der Sekunde vom Zylinder absorbierte Strahlungsmenge Ω bei vollständiger Absorption gegeben ist durch

$$\Omega = MmN^2(l_1 - l_2)^2,$$

wo M den Wasserwert des Zylinders, l_1 und l_2 die Stände der Flüssigkeitskuppe bei Zimmertemperatur τ einerseits, bei Bestrahlung mit der Hefnerlampe T andererseits, m und N_1 Konstante, letztere der Beziehung:

$$T - \tau = N_1(l_1 - l_2)$$

bedeutet. Da jedoch nur 94 % der Strahlung absorbiert werden, ist diese Strahlungsmenge Ω eigentlich $1{,}06 \times 1{,}094\,\Omega = 1{,}160\,\Omega$.

Für einen Abstand von 1 m und Betrachtung eines Quadratzentimeter der bestrahlten Fläche ergibt sich die Energie der absorbierten Strahlungsmenge K zu

$$K = 1{,}160 \frac{e^2 + R^2}{\pi R^2} \cdot \Omega.$$

Der Versuch ergab

$$K = 0{,}162 \times 10^{-4} \frac{g\,cal}{sec} \text{ oder } 677 \text{ Erg.}$$

R. Kremann.

471. Tumlirz, O. — „*Die Wärmestrahlung der Wasserstoffflamme.*“ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. IIa, p. 501—509, 1904.

In einer früheren Abhandlung (s. vorig. Ref.) hatte der Verf. gezeigt, dass von einer Hefnerlampe auf ein Flächenelement von 1 cm² pro Sekunde im Abstand 1 m eine Strahlung $0{,}162 \times 10^{-4} \frac{g\,cal}{sec}$ äquivalent fällt.

In der Sekunde strahlt die Flamme nach allen Richtungen 2,04 g cal aus. Die pro Sekunde verbrannte Amylazetatmenge ist 0,002678 g. Da 1 g Amylazetat 7971,2 g cal entwickelt, so beträgt die Verbrennungswärme bei der Hefnerlampe pro Sekunde 21,35 g cal.

Daraus ergibt sich, dass die ausgesandte Wärmestrahlung 9.56 % der Verbrennungswärme beträgt.

Der Verf. untersucht nun die gleichen Verhältnisse bei der Wasserstoffflamme, die sich besonders deshalb, weil ihre chemische Reaktion sehr einfach ist, als geeignet für die Beobachtung erweist.

Der Verf. leitet zunächst die Verbindungswärme von Wasserstoff und Sauerstoff ab zu

$$28652{,}6 + 0{,}3773\ t\ \text{g cal},$$

unter Benutzung des von Thomson angegebenen Wertes 34173 g cal der Gesamtmenge der Wärme, die bei der Vereinigung von 1 g Sauerstoff mit 8 g. Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck sich entwickelt, und sich ihrerseits aus der Verbindungswärme, der Kondensationswärme des Wasserdampfes und der aus der äusseren Arbeit rührenden Wärme zusammensetzt. Indem der Verf. die bei der Verbrennung pro Sekunde verbrannte Wasserstoffmenge mass, konnte er sowohl deren Verbindungswärme als auch nach der von ihm früher mitgeteilten Methode die Gesamtstrahlung ermitteln.

Aus diesen beiden Werten ergab sich, dass bei der Verbrennung von Wasserstoff in der Luft 6,15 % der Verbindungswärme als strahlende Wärme ausgesandt werden. R. Kremann.

472. Thomsen, J. — *„Über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 185—195, 1904.

Für die Verbrennungswärme des gasförmigen Kohlenwasserstoffs C_aH_{2b} lässt sich — unter Berücksichtigung der Additivität dieser Grösse in homologen Reihen — folgende Formel aufstellen:

$$f \cdot C_aH_{2b} = a(x - 2v_1) + b(2y + v_1) + p_2(2v_1 - v_2) + p_3(3v_1 - v_3).$$

Hier bedeutet x und y den Einfluss, den ein Atom Kohlenstoff oder Wasserstoff auf die Verbrennungswärme ausüben, während v_1, v_2 und v_3 die Wärmetönungen je einer einfachen, doppelten oder dreifachen Bindung, p_2 und p_3 die Anzahl der zwei- und dreifachen Bindungen sind. Die fünf Unbekannten x, y, v_1, v_2 und v_3 lassen sich nicht einzeln berechnen, weil nur vier unabhängige Gleichungen experimentell festzustellen sind; wohl aber kann man die Werte für die vier eingeklammerten Ausdrücke finden.

Die Berechnung wird aus den älteren thermochemischen Daten des Verf. ausgeführt und ergibt die Zahlengleichung:

$$f \cdot C_aH_{2b} = a \cdot 106945 + b \cdot 51650 + p_2 \cdot 15175 + p_3 \cdot 42676\ \text{cal},$$

in der die Buchstaben die oben angegebene Bedeutung haben. Diese Formel erlaubt die Berechnung der Verbrennungswärmen sämtlicher gasförmiger Kohlenwasserstoffe (bei konstantem Volumen).

Von Lemoult (Ann. de chim. et de phys., April 1904, p. 496—553) ist nun die Theorie aufgestellt worden, dass die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffes nur von der Anzahl der Wasserstoffatome und der der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen abhängig sei. Lemoults Formel enthält aber implizite auch die Anzahl der Kohlenstoffatome und geht bei etwas abgeänderter Schreibweise in die Formel des Verf. über. Allerdings sind die Konstanten andere und ihre Berechnung ist fehlerhaft, da sie vielfach zu Werten führen, die mit der Erfahrung nur mangelhaft stimmen.

Lemoults Hauptfehler besteht darin, dass er mit derselben Formel die Verbrennungswärme gasförmiger, flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe berechnet.

Ohne Begründung setzt Lemoult auch $v_1 = o$, was ganz unzulässig ist; dagegen kann man $v_2 = o$ setzen und erhält dann gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Koppel.

Elektrochemie.

473. **Bernini,** A. — *„Sull' influenza della temperatura nella conducibilità elettrica del litio."* (Über den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Lithiums.) Nuovo Cimento, 8, Serie 5, p. 269 bis 278, 1904.

Der Verf. führt an Lithium Leitfähigkeitsmessungen aus, eben wie er früher solche für Natrium und Kalium angestellt hat und kommt zu denselben allgemeinen Schlussfolgerungen wie bei den letzteren.

Beim Lithium ist nur zu bemerken, dass der elektrische Widerstand sich bei der Zustandsänderung mit grossem Sprung ändert, woraus man voraussehen kann, dass das Metall auch eine bedeutende Verminderung der Dichte bei der Zustandsänderung erleidet.

Bologna, Phys. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

474. **Campetti,** A. und **Nozari,** M. — *„Sulla variazione del grado di dissociazione elettrolitica con la temperatura."* (Über die Änderung des elektrolytischen Dissoziationsgrades mit der Temperatur.) Acc. reale delle Scienze di Torino, 40, Sitz. v. 18. Dez. 1904.

Es wurden Leitfähigkeitsmessungen nach der Kohlrauschschen Methode für NaCl- und KCl-Lösungen bei Konzentrationen zwischen 2-normal und $^1/_{1000}$-normal und bei Temperaturen von 20° bis 90° ausgeführt. Um die lösende Wirkung des Wassers auf das Glas des Arrheniusschen Widerstandgefässes bei hoher Temperatur zu verringern, wurden Gefässe aus Resistenzglas (Greiner und Friedrichs) benutzt. Das Verdampfen der Lösungen war durch Überdecken mit reinem Paraffin vermieden. Der Verf. kommt zu folgenden Schlüssen:

1. Für nicht zu verdünnte NaCl- und KCl-Lösungen vermindert sich der Dissoziationsgrad mit steigender Temperatur.
2. Die Verdünnungswärme entspricht nicht bei diesen Lösungen der elektrolytischen Dissoziationswärme und daher:
3. ist es nötig anzunehmen, dass in diesen Lösungen Molekularkomplexe aus den Molekülen des gelösten Salzes und dem Lösungsmittel existieren.

Turin, Phys. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

475. **Galeotti,** G. — *„Über die elektromotorischen Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten zustande kommen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 542 bis 562, 1904.

Zunächst wird gezeigt, dass bei einer beiderseitigen Berührung von toter Froschhaut mit derselben Lösung keine E. K. auftritt, dass sie abnimmt bei Anwendung lebender Haut, wenn an ihr postmortale Veränderungen eintreten; dagegen behält die E. K. ziemlich lange einen konstanten Wert bei Berührung der Haut mit Lösungen verhältnismässig unschädlicher Salze (NaCl, Na_2SO_4) und sinkt bei Salzen, deren vergiftende Wirkung auf

andere Gewebe bekannt ist. Lebende Froschhaut in Berührung mit KCl-, KBr-, KJ-Lösung zeigt keine E. K. Die Erscheinungen lassen sich verständlich machen, wenn man von der Annahme einer bioelektrischen Eigenschaft der Haut absieht und die Durchlässigkeit der Haut für verschiedene Ionen zur Erklärung heranzieht. Nimmt man an, dass die Haut für $K^{\cdot}$ und Cl' in beiden Richtungen gleich durchlässig ist, für $Na^{\cdot}$ nur von aussen nach innen und vergleicht man für NaCl die Beweglichkeit der Ionen in der äusseren und inneren Schicht mit der in reinem Wasser, so sieht man, dass hier ein Fall analog dem des Kontaktes von Lösungen zweier Salze mit gleichen Anionen, aber verschiedenen Kationen vorliegt (d. Planck studiert). Es wird durch Experiment nachgewiesen, dass die Annahme einer solchen Durchlässigkeit der Froschhaut richtig ist, und die Anwendung der Planckschen Formel auf vorliegenden Fall brauchbare Resultate ergibt, indem sich durch sie die Richtung und annähernd die Grösse der E. K. im voraus bestimmen lässt. Auch für den Fall zweier verschiedener Salzlösungen auf den beiden Seiten der Haut zeigt sich Übereinstimmung von Experiment und Hypothese, d. h. für tote Haut stimmt d. E. K. mit der berechneten überein, für lebende weicht sie im Sinne obiger Annahme ab. A. Geiger.

476. v. **Schweidler,** E. — *„Über die spezifische Geschwindigkeit der Ionen in schlechtleitenden Flüssigkeiten."* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIa, Bd. **113**, p. 881—902. 1904.

Der Verf. versucht, die Theorie der Leitung in ionisierten Gasen auf die Leitung in einigen Flüssigkeiten, wie Petroleum, Olivenöl, Hexan-Petroleummischung und Toluol zu übertragen. Der Verf. nimmt in Analogie mit den Erscheinungen in Gasen an, dass die in einer Flüssigkeit befindlichen Ionen des gleichen Körperchens gleichartig seien, sich mit einer der elektrischen Feldstärke proportionalen Geschwindigkeit bewegen, dass die Summe der spezifischen Geschwindigkeiten von Anion und Kation u sei und an jeder Stelle der Flüssigkeit in der Volumeinheit gleich viele positive und negative Ionen vorhanden seien. q sei die Anzahl der pro Zeit- und Volumeinheit entstehenden, αu^2 die Anzahl der durch Wiedervereinigung verschwindenden Ionenpaare.

Fliesst ein Strom i pro Zeiteinheit durch die Flüssigkeit vom Volum w, ist die pro Zeit- und Volumeinheit ausgeschiedene Anzahl von Ionenpaaren

$$s = \frac{i}{1 \cdot w}.$$

Es folgt dann, dass die Beziehung zwischen Stromstärke und Leitfähigkeit durch eine Parabel gegeben ist. Das Experiment ergab aber, dass diese Beziehung bei Flüssigkeiten nicht erfüllt ist, sondern die Beziehung zwischen Stromstärke und Leitfähigkeit durch eine gegen die Abszissenachse konvexe Kurve gegeben ist.

Die Änderung der Theorie dahin, dass die durch Wiedervereinigung verschwindenden Ionenpaare nicht durch αu^2, sondern eine andere unbekannte Funktion $\varphi(n)$ und die Zahl der erzeugten Ionenpaare q ebenfalls von der vorhandenen Ionisation abhängig sei, führt ebenfalls zu keinem mit dem Experiment übereinstimmenden Resultat.

Es nimmt der Verf. sodann an, dass die verschiedenen Gattungen von Ionen mit verschiedenen Werten der spezifischen Geschwindigkeit vor-

handen sind, so dass die spezifische Geschwindigkeit als mittlere Geschwindigkeit der in einem Zeitelement ausgeschiedenen Ionen aufzufassen ist, die der experimentellen Ermittelung zugänglich ist.

Der Verf. teilt für obengenannte Substanzen die Werte der Summe der Geschwindigkeiten des positiven und negativen Ions mit, die für ein und dieselbe Substanz in verschiedenen Versuchsreihen übereinstimmende Werte ergaben.

(Es wäre wünschenswert gewesen, für vorliegende Untersuchungen vor allem chemisch einheitliche Substanzen zu verwenden, da bei Anwendung eines so hohen Potentialgefälles [bis 300 Volt] die Versuchsresultate beeinflussende chemische Reaktionen nicht ausgeschlossen sind. D. Ref.) R. Kremann.

477. Betts, Anson and **Kern,** Edward F. — *„The Lead Voltameter.“* Electrochemical Industry, 2, p. 403 ff., 1904.

The solution used as electrolyte was an acid solution of lead fluosilicate, containing gelatine, and free from impurities which could precipitate with lead. The solution used contained 17 gr $PbSiF_6$ and 7 grams H_2SiF_6 per 100 cc and 0,05 % gelatine. The anodes were absolutely pure lead, made by electrolysis and the solution was kept as free as possible from oxygen, the means used in this research being the use of metallic lead immersed in the solution. The experiments were made with a current density of from 8 to 37 amperes per square foot, and at the ordinary temperature.

Comparisons were made with a silver voltameter.

Discarding the first 4 of the 28 experiments, in which the solution contained atmospheric oxygen, the maximum errors were — 0,165 % and + 0,168 % assuming silver = 0,01118 gr per coulomb, and lead = 0,010717 gr per coulomb.

The advantages of the lead voltameter are, cheapness of materials for apparatus of any size, and a solid deposit on the cathode, of any desired thickness.

By using an oxygen-free electrolyte it is believed that exact results may be obtained.

(Eing. 27. Januar 1905.) Authors.

478. Hulett, G. A. — *„Quecksilbersulfat und die Normalelemente.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 483, 1904.

Der Wert der E. K. in Normalelementen, in denen Hg_2SO_4 zur Anwendung kommt, stimmt nicht überein mit auf verschiedenem chemischen Wege gewonnenes Hg_2SO_4. Es wird eine elektrolytische Methode beschrieben, vermittelst der aus verd. H_2SO_4 und met. Hg reines nicht hydrolysiertes Hg_2SO_4 gewonnen wird. Unter Anwendung solchen Merkurosulfats hergestellte Elemente zeigen gut konstante E. K. Nunmehr wurden die Gleichgewichtsverhältnisse Hg · $CdSO_4$ $^8/_3$ H_2O, Hg_2SO_4 studiert und der Einfluss der Hydrolyse von Hg_2SO_4 sowie der hydrolytischen Spaltungsprodukte auf die E. K. des Kadmiumelementes bestimmt. Schliesslich werden Anweisungen gegeben, Normalelemente zu konstruieren bei Vermeidung der Hydrolyse von Hg_2SO_4. A. Geiger.

479. Steiner, A. — *„Einiges über den elektrodenlosen Ringstrom.“* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIa, Bd. 113, p. 403—406, 1904.

Der Verf. teilt einige Versuche über den Thomsonschen elektrodenlosen Ringstrom mit, die dessen Zustandekommen dahin erklären, dass die durch Impedanz am Anfang und Ende der die evakuierte Glasröhre umschliessenden Spule grosse hin- und herschwankende Potentialdifferenz ein Hin- und Herströmen der Elektrizität im Vakuum bewirkt, welche Lichterscheinung durch die magnetischen Kräfte der Spule gegen den Rand gedrängt wird.

Nebenher findet auch eine beträchtliche Ionisation des Gases statt, die Induktionsströme verursacht, welche den Effekt des Lichtphänomens steigern, nicht aber dessen eigentliche Ursache sind.

R. Kremann.

Photochemie einschl. Photographie.

480. Pflüger, A. — *„Die Anwendung der Thermosäule im Ultraviolett und die Energieverteilung in den Funkenspektren der Metalle."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 13, p. 890—918, 1904.

Der Verf. hat die überraschende Beobachtung gemacht, dass die Funkenspektra der Metalle im Ultraviolett ein so starkes Energiemaximum haben, dass es mit Leichtigkeit der Beobachtung durch die Thermosäule zugänglich wird. Mit einer verhältnismässig unempfindlichen Galvanometeranordnung, unter Benutzung eines einfachen Induktoriums mit Depretz-Unterbrecher erhält er bei schmalem Spalt viele Skalenteile Ausschlag, von Linien, die mit starken Batterieentladungen zu photographieren Stunden erfordert.

Die neue Methode eröffnet die Aussicht, die Energieverteilung in den Funkenspektren der Metalle mit grosser Genauigkeit und Bequemlichkeit festzustellen.

Verf. führt noch eine Reihe genereller Messungen an, aus denen besonders hervorzuheben ist, dass es ihm ohne besondere Schwierigkeiten gelang, die Gruppe 186 $\mu\mu$ des Aluminiums nachzuweisen, die Schumann nur unter Benutzung gelatinefreier Platten im Vakuum- und Wasserstoffspektrographen messen konnte.

W. Kösters.

481. Lockyer, Sir Norman and **Baxandall,** F. E. — *„On the Group IV Lines of Silicium."* Proc. Roy. Soc., 74, Dec. 1904, p. 296—298, 2 pl.

Previous papers (Proc. Roy. Soc., 65, p. 449 and 67, p. 403) show how the lines of silicium may be divided into four classes. The genuineness of Group IV having been disputed the present paper gives the photographic evidence in favour of their existence. The authors conclude that the lines in question have always been noted accompanied by silicium lines of the other groups, and that they cannot be air lines as they never appear unless silicium in some form be present in the source of light. They are identical with some lines in the spectra of the belt stars of Orion and in other stellar spectra.

F. S. Spiers.

482. Pfaundler, L. — *„Über die dunkelen Streifen, welche sich auf den nach Lippmanns Verfahren hergestellten Photographien sich überdeckenden Spektren zeigen (Zenkersche Streifen)."* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Ab. IIb, Bd. 113, p. 388 bis 402, 1904.

Der Verf. erörtert theoretisch den Umstand, dass es zwar möglich sei, reine Spektralfarben wiederzugeben, nicht aber Mischfarben. Das Auftreten der Zenkerschen Streifen liefere den schlagenden Beweis, dass es eine Reihe

von Farbenpaaren gibt, die sich beim Lippmannschen Verfahren nicht zu einer korrekten Farbenmischung vereinigen, sondern sich gegenseitig zu Schwarz neutralisieren.

Das Lippmannsche Verfahren der farbigen Photographie sei vor allem wegen des Versagens seiner theoretischen Grundlage nicht als vollkommene Lösung des Problems der Farbenphotographie anzuerkennen.

R. Kremann.

483. **Vojtěch,** Viktor. — *„Kontinuität der Solarisationserscheinungen bei Bromsilbergelatineplatten."* Photogr. Korresp., 1904, p. 398—402.

Entgegen den Beobachtungen von Englisch, nach denen die Solarisationserscheinungen als diskontinuierliche Erscheinungen aufzufassen sind, findet Verf., dass sie ausnahmslos kontinuierlich verlaufen. In den Versuchen diente ein Auerbrenner als konstante Lichtquelle, der die verschiedensten Platten bei konstantem Abstande unter sukzessivem Wegziehen des Kasettenschiebers von 2 Sekunden bis ca. $1^1/_2$ Stunden ausgesetzt wurden. Starke Vermehrung der Bromionen im Entwickler verschob die Solarisationsgrenze in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen; ebenfalls konnte durch ein Chromsäurevorbad die Solarisation innerhalb sehr weiter Grenzen zerstört werden, wodurch ein normales Bild entstand. Auch in diesen Fällen verliefen alle Reaktionen vollkommen kontinuierlich.

Niemals gelang es Verf. die von Englisch bei intermittierendem Magnesiumlicht beobachtete „Periodizität der Solarisation" zu sehen, die demnach nicht die Regel, sondern die Ausnahme zu sein scheint.

Geo. W. Heimrod.

484. **Massak,** Anton. — *„Über die Herstellung von Photographien auf Holz für die Zwecke der Xylographie unter Anwendung von Silbersalzemulsionen."* Photogr. Korresp., 1904, p. 472—473.

Mittelst Chlor- oder Bromsilber-Kollodion-Emulsionen lassen sich auf Holz unter einem Negativ Kopien erzeugen, die dem Xylographen an Stelle der Zeichnung dienen. Hierbei wird die mit alkoholischer Schellacklösung vorpräparierte Holzplatte mit Zinkweiss und Albumin überzogen; sodann wird eine dünne Kautschukschicht und schliesslich die lichtempfindliche Kollodionemulsion aufgetragen.

Valenta dagegen erzeugt in der Kamera auf Glas mit dem nassen Kollodionverfahren ein abziehbares Kollodionnegativ, welches nach der Entwickelung und der Fixage auf die Holzoberfläche übertragen wird, nachdem diese zuvor mit einer schwarzen Schicht versehen war.

Verfasser nun erzeugt das Negativ direkt auf dem Holzuntergrund, indem er die in Schellack getränkte Holzfläche mit Tusche schwärzt und mit frisch bereiteter Eiweisslöung überzieht. Nach dem Trocknen auf dem Nivelliergestell und Übergiessen mit 1—2 % Kautschuklösung wird die lichtempfindliche Bromsilber-Kollodionemulsion aufgetragen.

Nach ca. 5 Minuten Exposition wird mit sehr schwachem Glyzin entwickelt, gewaschen, fixiert und getrocknet. Das Bild erscheint hier, wie beim Valentaschen Verfahren analog den Ferrotypien als Positiv. Die Schicht setzt dem Stichel wenig Widerstand entgegen und die Striche reissen nicht aus.

Geo. W. Heimrod.

485. **König,** E. — *„Über ein neues Kopierverfahren für die Dreifarbenphotographie."* (Vortrag.) Photogr. Korresp., 1904, p. 521—525.

Die bekannte Oxydationsfähigkeit der Leukobasen organischer Farbstoffe im Lichte wird benutzt zur Erzeugung von drei farbigen Teilbildern.

Als Bildträger eignet sich besonders Kollodion, da hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte ausserordentlich erhöht wird. Interessant ist dabei, dass die Oxydation auf Kosten der Salpetergruppen der Nitrozellulose stattfindet, und nicht durch den Sauerstoff der Luft. Ähnlich verhalten sich sämtliche Salpetersäureester der mehrwertigen Alkohole, während die Nitrokörper der aliphatischen und aromatischen Reihe unwirksam sind.

Sauerstoffüberträger, wie Terpentin- und Anisöl sind unwirksam, dagegen beschleunigt Chinolin den Prozess katalytisch. Verzögernd wirken Harnstoff und Antipyrin, von denen bekanntlich salpetrige Säure leicht gebunden wird. Da Nitroglyzerin, Nitroglukose oder Nitromannit mit Leukobasen noch lichtempfindlicher sind, so kann die Nitrozellulosemischung durch Zusatz von geringen Mengen Nitromannit etc. sehr viel empfindlicher gemacht werden. Fixiert werden die Bilder in einer 5—8 %igen Lösung von Monochloressigsäure, welche die unveränderte Leukobase entfernt.

Zur Ausführung dieses Verfahrens (Pinachromie) für die Dreifarbenphotographie wird ein mit Chromgelatine vorpräpariertes Papier mit Blaukollodion (1 % Kollodion) übergossen; unter dem Rotfilternegativ exponiert, in Chloressigsäure fixiert, gewässert und mit einer zweiten Chromgelatinelösung begossen. Nach der Trocknung wird in gleicher Weise ein Rotkollodiumbild unter dem Grünfilternegativ erzeugt, worauf ebenso mit Gelbkollodium unter dem Blaufilternegativ das dritte Teilbild erzeugt wird.

Die Lichtechtheit der Bilder ist nicht eine absolute.

Geo. W. Heimrod.

Chemie.

486. **Lidoff**, A. P. — „*Eine neue Methode der Darstellung von Kohlenoxyd.*" Sitz.-Protok. russ. physik.-chem. Ges. 36, p. 450, 1904.

Zur kontinuierlichen Darstellung des reinen Kohlenoxyds erwärmt man gelinde in einem Rohr, welches in ein kleines Luftbad eingesetzt ist, ein Gemisch von ameisensaurem Natrium mit Phosphorpentoxyd.

Die Reaktion verläuft gleich:

$$6\,NaHCO_2 + 2\,P_2O_5 = 2\,Na_3PO_4 + 2\,H_3PO_4 + 6\,CO,$$

aber um ganz trockenes Kohlenoxyd zu bekommen, ist es besser, etwas mehr Phosphorpentoxyd zu nehmen.

Die Temperatur soll nicht viel 220 ° C. übersteigen und um die Geschwindigkeit der Reaktion zu mässigen, gibt man dem Gemische 25—40 % trockenen Sand zu.

(Eing. 10. Nov. 1904.) Autoreferat.

487. **Christomanos**, A. C. — „*Neue Methode zur Darstellung von Phosphortribromid.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 276—290, 1904.

Zur bequemen Darstellung von Phosphortribromid lässt man etwas mehr als die berechnete Menge Brom auf gelben Phosphor unter einer Benzolschicht einwirken und isoliert das PBr_3 durch fraktionierte Destillation. Ausbeute 88 % der theoretischen. Siedepunkt bei 761 mm : 171°. Schmelzpunkt — 41,5°. Lichtbrechungsexponent n = 1,6945, $d\,0°/4° = 2{,}88467$, $d\,15/4 = 2{,}85234$, $d\,27/4 = 2{,}82053$. Kubischer Ausdehnungskoeffizient $\Sigma = 0{,}0007808$.

Koppel.

488. **Biltz**, W. und **Clinch**, J. A. — „*Notizen über Azetylazetonate.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 218—224, 1904.

Zur Darstellung der Azetylazetonverbindungen werden wässerige Metallsalzlösungen mit Azetylazeton versetzt und soviel Sodalösung hinzu-

gefügt, dass das Azetylazeton in Lösung geht; hierbei darf die Flüssigkeit nicht alkalisch werden. $C_5H_7O_2 = R$.

Zirkonazetylazeton, $ZrR_4 + 10\,H_2O$, kann aus abs. Alkohol wasserfrei erhalten werden. Smp.: 194—195°, in CCl_4 monomolekular.

Uranoazetylazeton, UR_4, bräunliche bis olivengrüne Blättchen aus Äther. Smp.: 176° unscharf.

Uranylazetylazeton, $UO_2R_2 \cdot H_2O$, orangegelb.

Die Azetylacetonate von Didym, Kobalt und Nickel geben mit Ammoniak und Pyridin gut kristallisierte Additionsprodukte.

Koppel.

489. Lidoff, A. P. — „*Die Zerlegung des Dicyans durch das glühende Eisen.*“ Sitz.-Protok. russ. physik.-chem. Ges. **36**, p. 448—450, 1904.

Die Erforschungen der gegenseitigen Wirkung des trockenen Dicyans mit glühendem Eisen fortsetzend, überzeugte sich der Verf., dass das bei dem fortdauernden langsamen Überleiten des Dicyans, 40—50 mal durch ein Röhrchen mit Eisen, zwischen zwei Gasbüretten mit Quecksilber, sich zuerst abscheidende Paracyan, gemengt mit Kohlenstoff, sich wieder verflüchtigt, und dass am Ende erhaltene Gasgemisch erweist nicht weniger als das Doppelte gegen das anfänglich genommene Volum.

Das erhaltene Gas ist fast ganz unlöslich in Kaliumhydroxydlösung und löst sich ziemlich viel, bis zu 30 %, in der sauren Lösung von Kupferchlorür. Das Gasgemisch wird völlig durch glühendes Magnesium absorbiert, was entschieden beweisen kann, dass es keinen Wasserstoff enthält.

Sein Gewicht von 1 cc, nach der von dem Verf. angegebenen Methode bestimmt, wurde im Mittel von 9 Bestimmungen zu 1,316 gleich gefunden (1,278, 1,316, 1,209, 1,360, 1,410, 1,379, 1,270, 1,306, 1,222).

In Anbetracht der bemerkten Gewichtsabnahme des in Arbeit genommenen Eisens und des vergleichend hohen Gewichtes von 1 cc des sich bildenden Gasgemisches, sagt der Verf. seine Voraussetzung aus, ob sich bei dieser Reaktion nicht ein Gemisch von Monocyan, CN, dessen Gewicht von 1 cc 1,160 gleich sein soll und einer flüchtigen Verbindung dieses Gases mit Eisen bildet. Die Möglichkeit der Bildung einer solchen Verbindung, welche als ein negatives Ion oder ein komplexes Radikal in den Doppelcyaniden eintritt, kann man wohl annehmen, da das Eisen in diesen Verbindungen eine ganz eigentümliche Rolle spielt.

Ausserdem ist es möglich, dass Monocyan sich in zwei isomeren Modifikationen vorfindet, von welchem die eine als Verbindung des fünfwertigen Stickstoffs mit Kohlenstoff anzusehen ist, welche Verbindung eine freie Affinität des inerten Stickstoffs hat und die andere eine Verbindung des dreiwertigen Stickstoffs mit vierwertigem Kohlenstoff, welche eine freie Kohlenstoffaffinität haben soll. Die erste Verbindung kann ohne jeden Zweifel als eine inerte Verbindung betrachtet werden, während die zweite ein reaktionsfähiges Gas bilden soll.

In Anbetracht der bedeutenden Löslichkeit des durch das Glühen des Dicyans mit dem Eisen erhaltenen Gases in der sauren Lösung von Kupferchlorür, spezifischem Reagens bei der Bestimmung von Kohlenoxyd, setzt der Verf. voraus, dass in vielen Fällen, samt dem Kohlenoxyd, durch das genannte Reagens auch ein anderes stickstoffkohlenstoffhaltiges Gas bestimmt wird.

Zur Bestätigung dieser Voraussetzung bestimmte der Verf. den Stickstoffgehalt des Kohlenoxyds, welches aus Leuchtgas (gemischt mit Wasser-

gas) durch Kupferchlorür abgesondert war, so wie auch des Kohlenoxydes, welches aus dem beim Glühen von Berlinerblau sich bildenden Gasgemische (im Mittel 15 % CO_2, 40 % CO) durch Kupferchlorür entnommen war. Im ersten Falle wurde im Kohlenoxyd von 4,6—8,2 Volumprozent Stickstoff gefunden; im zweiten sogar 17,1 % Stickstoff, was schon einem Gehalte von 34,2 % Monocyan aussprechen könnte.

(Eing. 10. Nov. 1904.) Autoreferat.

490. Ruff, O. — *„Zur Kenntnis der Chloride des Schwefels (das Schwefeltetrachlorid und seine Verbindungen).“* Chem. Ber., Bd. 37, p. 4513 bis 4521, 1904.

Der Verf. beschreibt eine Reihe neuer Doppelverbindungen vom Schwefeltetrachlorid mit den Chloriden von Antimon, Zinn, Silizium, Eisen, Gold, Aluminium und Jod, während analoge Verbindungen des Schwefeldichlorid nicht isoliert werden konnten. Der Verf. bringt hierdurch eine neue Stütze dafür bei, dass das Schwefeldichlorid nicht als eine einheitliche chemische Verbindung anzusprechen ist. R. Kremann.

491. Grossmann, Hermann und **von der Forst,** Peter. — *„Die Doppelzyanide des Kupfers.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 94—110, 1905.

Im Gegensatz zu der Einförmigkeit der meisten Doppelzyanide treten die ausführlich studierten, grossenteils neu dargestellten Doppelverbindungen des Kupferzyanürs mit den Alkali- und Erdalkalimetallen in den folgenden 5 verschiedenen Typen auf.

I. $R(Cu_2(CN)_3)$, II. $R_2(Cu_3(CN)_5)$, III. $R(Cu(CN)_2)$,
IV. $R_2(Cu(CN)_3)$, V. $R_3(Cu(CN)_4)$.

Die Salze der 3 ersten Typen sind im Wasser nicht löslich und erleiden leicht Zersetzung unter Abscheidung von Kupferzyanür. Das Natriumsalz $Na_2(Cu(CN)_3)$ und die beiden Verbindungen $K_3(Cu(CN)_4)$ und $Na_3(Cu(CN)_4)$ sind in Wasser leicht unzersetzt löslich.

Die Untersuchung des Molekulargewichts auf kryoskopischem Wege und die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, dass die Salze hauptsächlich in die Kationen der Alkalimetalle und die komplexen Anionen $Cu(CN)_3''$ resp. $Cu(CN)_4'''$ zerfallen sind.

In starker Verdünnung tritt daneben noch Abspaltung von Alkalizyanid, wie bei den Zink- und Kadmiumdoppelzyaniden, auf. Die Untersuchung spricht im Gegensatz zu der Annahme von Doppelatomen durch Treadwell (ZS. f. anorg. Chem., 38, p. 92—100, 1904) für die Einatomigkeit des Kupfers in den Doppelzyaniden.

Münster i. W. und Würzburg, Chem. Inst. d. Univ. (Eing. 19. Jan. 1905.) Autoreferat.

492. Scholtz, M. — *„Über gemischte Indikatoren.“* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 549—553, 1904.

Hat man mehrere Indikatoren gleichzeitig in einer sauren oder alkalischen Lösung, so werden beim Neutralisieren die Farbenumschläge nicht gleichzeitig, sondern hintereinander erfolgen, je nachdem die Indikatoren selbst stärkere oder schwächere Säuren resp. Basen sind. Umgekehrt kann man aus der Reihenfolge der Farbumschläge auf die Stärke der Acidität oder Alkalität der vorhandenen Indikatoren schliessen. Dieses Mittel versagt indes, wenn man zwei Indikatoren miteinander vergleichen will, die beide in alkalischer oder saurer Lösung die gleiche Farbe haben.

Hier bietet sich nun ein indirekter Weg, indem man jeden der beiden Indikatoren einzeln mit einem dritten andersgefärbten vergleicht, dessen Stärke in der Mitte zwischen den beiden anderen liegt. So kann man z. B. Rosolsäure und Jodeosion nicht mit einander vergleichen, denn beide sind in alkalischer Lösung rot gefärbt; es werden also beim Neutralisieren keine Zwischenfarben auftreten. Bringt man jeden einzeln mit p-Nitrophenol zusammen, so ergibt sich, dass Rosolsäure eine schwächere, Jodeosin eine stärkere Säure als p-Nitrophenol ist. Auf Grund derartiger Versuche kommt Verf. zu folgender Reihe der sauren Indikatoren, in der dieselben ihrer Stärke nach geordnet sind:

1. Alizarinsulfosäure, Jodeeosin,
2. p-Nitrophenol,
3. Luteol,
4. Hämatoxylin, Rosolsäure,
5. Lackmus,
6. Curcuma,
7. Phenalphtalein.

Ferner wird gefunden: Alizarin steht zwischen Nitrophenol und Lackmus; Fluorescein steht zwischen Jodeosin und Lackmus; Tropäolin 000 steht zwischen Luteol und Lackmus: Cochnille steht über Lackmus; Gallein steht über Nitrophenol; Lackmoid über Curcuma; Phenacetolin steht über Lackmus; Brasilin steht unter Luteol; α-Naphtolbenzin steht unter Lackmus. Über die Menge, die von den einzelnen Indikatoren bei den Versuchen zu verwenden ist, lässt sich nichts Bestimmtes sagen, da Versuche mit molekularen Mengen derselben zu arbeiten, an der Verschiedenheit der Intensität der Färbungen scheiterten.

Ähnliche Versuche wurden auch mit alkalischen Indikatoren angestellt; Methylorange und Tropäolin 00 sind trotz ihrer amphoteren Eigenschaften auch zu diesen zu zählen; dasselbe gilt vom Kongorot. Bei solchen amphoteren Elektrolyten nimmt der Verf. an, dass die Dissociationsvorgänge an der Stickstoffgruppe von denen an der Sulfogruppe ganz ununabhängig sind, dass aber lediglich die ersteren für den Farbenumschlag in Betracht kommen. Schliesslich gibt eine weitere Tabelle noch Aufschluss über Farbenumschläge in Lösungen, die sowohl einen alkalischen wie einen sauren Indikator enthalten. G. Just.

493. Harvey, A. W. — „*A Note on Phenyldimethylallylammonium Compounds.*“ Trans. Chem. Soc., 85, p. 412—414, 1904.

The author had been engaged upon an attempt to resolve phenyldimethylallylammonium compounds prior to the publication of a paper by H. O. Jones on the same subject (Trans. Chem. Soc., 83, p. 1400, 1903). The results now published which are negative in respect of the main question, confirm the conclusions of Barrowcliff and Kipping (Trans. Chem. Soc., 83, p. 1141, 1903) and of Jones (loc. cit.), though they differ from those of the latter worker in several important points of detail.

E. W. Lewis.

494. Haller, A. et **Muller,** P. Th. — „*Sur la constitution des sels de sodium de certains acides méthéniques et méthiniques: éthers cyanacétique, acylcyanacétique, malonique, cyanomalonique; malonitrile et camphre cyané.*“ C. R., 139, p. 1180—1185, 1904.

Pour fixer la constitution de ces sels les auteurs ont appliqué la méthode optique différentielle de diagnose des pseudo-acides (J. de Chimie physique, T. I, p. 203. — Phys.-chem. Centrlbl., T. I, p. 45.).

On a opéré principalement au sein de l'alcool absolu aussi bien pour l'acide que pour le sel de sodium et à peu près à la même concentration.

Les acides ont la constitution normale, mais chez les sels la différence Δ dépasse de beaucoup celle des acides normaux.

Il y a donc une transposition moléculaire en passant de l'acide au sel, et le métal n'est uni au carbone dans aucun cas.

Les sels de sodium des éthers malonique et propionylcyanacétique ont certainement la forme énolique. Dans le malonitrile sodé le métal est uni à l'azote. Pour le camphre cyané et les éthers cyanacétique et cyanomalonique la méthode optique ne permet pas encore de décider si le métal est fixé à l'oxygène ou à l'azote; ce qu'on peut affirmer pour le moment avec certitude c'est que le métal n'est pas uni au carbone.

Tous ces éthers doivent donc être rangés dans la catégorie des pseudo-acides. Autoréféré (P. Th. Muller).

495. Tijmstra, S., Bz. — *„Über die von W. Marckwald ausgeführte asymmetrische Synthese der optisch-aktiven Valeriansäure."* Versl. Kon. Ac. van Wet., Amsterdam, 1904/05, 13, p. 459—461.

Die von Marckwald (Ber. 37, 349) erreichte schlechte Ausbeute an aktiver Säure, 10%, wird verbessert. Leitender Gedanke war die Idee, dass die Zersetzung zweibasischer Säuren, mit beiden Karboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom, durch erhöhte Temperatur, durch die Dissoziation beherrscht wird. Diese Auffassung wurde experimentell bewiesen dadurch, dass es gelang, die Methyläthylmalonsäure, S.P. 118°, welche, wie in der Literatur angegeben wird, bei 180° schnell Kohlensäure verliert, schon bei 100°, also unter dem Schmelzpunkt, zu zersetzen.

Diese Reaktion vollzieht sich nämlich in vacuo ziemlich schnell, wenigstens wenn fortwährend evakuiert wird.

Auf gleiche Weise gelang es, das von Marckwald gebrauchte saure Brucinesalz der Methyläthylmalonsäure, statt bei 170°, wo die intramolekularen Atomverschiebungen störend wirken, schon bei 120° in vacuo zu zersetzen, wodurch die Ausbeute auf 25,8% an l-Valeriansäure stieg. Die Möglichkeit, das Salz bei noch niedriger Temperatur zu zersetzen, wird angegeben.

Amsterdam. Autoreferat.

496. Rodríguez Carracido, José. — *„La reacción colorada del sulfocianato potásico."* (Die Farbreaktion des Kaliumsulfocyanats.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 193—195, Madrid, 1904.

Da das Sulfocyankalium nicht allein von Ferrichlorid, sondern auch von verschiedenen Oxydationsmitteln, z. B. der Salpetersäure oder Chlorwasser rot gefärbt wird, so nimmt der Verf. an, dass auch die Einwirkung des Ferrichlorids auf das Sulfocyankalium auf einer Oxydation und nicht auf der Bildung von Ferrisulfocyanid beruhe. Er stützt seine Ansicht durch Berufung auf die Experimente von Spring (Bul. Acad. Royale de Belgique, XXXIV, p. 255), welcher nachwies, dass Ferrichlorid in verdünnten Lösungen in Fe_2Cl_4 und Cl_2 zerfällt, seine Lösung also gewissermassen freies Chlor enthält, welches dann das Sulfocyankalium zu der rotgefärbten Verbindung oxydieren soll. Versuche zur definitiven Entscheidung der Frage sollen angestellt werden. Werner Mecklenburg.

Bücherbesprechungen.

497. Travers, Morris W. — *„Experimentelle Untersuchung von Gasen."* Mit einem Vorwort von Sir William Ramsay, deutsch von Dr. Tadeusz **Estreicher.** Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1905, 372 S. Mk. 8,—.

M. Travers, der bekannte Mitarbeiter von Sir W. Ramsay, hat bereits 1902 in einem englisch geschriebenen Buche seine Erfahrungen über das experimentelle Studium von Gasen zusammengefasst.

Für die nun vorliegende deutsche Ausgabe hat der Verf. das Werk einer eingehenden Durchsicht unterzogen und sie mit wertvollen Ergänzungen versehen. Der Übersetzer Dr. T. Estreicher, der als Schüler von Olszewski und durch eine kürzere Tätigkeit im Ramsayschen Institut für seine Aufgabe besonders berufen schien, hat ebenfalls ein selbständig bearbeitetes Kapitel über die latente Verdampfungswärme flüssiger Gase beigetragen. Infolgedessen ist die vorliegende deutsche Ausgabe des Buches keine Übersetzung im gewöhnlichen Sinne, hat vielmehr einen selbständigen Charakter erhalten.

Das Buch umfasst das Gebiet des experimentellen Studiums der Gase nicht in seiner Gesamtheit und in allen Einzelheiten. Man sucht in seinen Blättern vergebens nach den Mitteln, die uns gestatten, hohe Temperaturen zu beherrschen und bei jenen Hitzegraden Gase experimentell zu meistern. Es fehlen die schönen Arbeiten, die deutsche und französische Forscher auf diesem Gebiete zutage gefördert haben. Travers' Interesse tangiert vielmehr nach dem Gebiete tiefer Temperaturen. Die Kapitel, die der Behandlung der diesbezüglichen Gegenstände gewidmet sind, machen den wesentlichen Bestandteil des Buches aus. Um sie findet man Abschnitte gruppiert, in denen Kenntnisse, Erfahrungen, Apparate und Methoden mitgeteilt sind, die für jedes Arbeiten mit gasförmigen Körpern unbedingt erforderlich sind: Quecksilberluftpumpen, Hähne, Sammeln und Aufbewahren von Gasen, Darstellung von reinen Gasen, Ablesen von Instrumenten, Messen des Volums, Kalibrierung und die Gasanalyse finden wir da behandelt. Diese Kapitel bringen auch dem Sachkundigen eine Menge nutzbringender Winke und Anregungen. Das trifft selbst für Teile zu, die dem Ref. etwas spärlich scheinen, wie z. B. die Gasanalyse. Beim Wasserstoff ist z. B. angeführt, dass die Hempelsche Methode Wasserstoff durch Palladiumschwamm zu absorbieren unzuverlässig sei. Es wird bewiesen dadurch, dass sich auf diesem Wege eine Trennung von Helium nicht erzielen liess. Es fehlt dagegen der Hinweis auf die von Bunte empfohlene partielle Verbrennung über Palladiumdraht, die, wie jüngst Richardt gezeigt hat, unter bestimmten Kautelen recht brauchbar ist. Doch das sind minderwichtige Einzelheiten, die gegenüber dem vielen Guten des Abschnittes nicht ins Gewicht fallen. So sind z. B. die mitgeteilten Formen der Pipetten usw. der vielfachsten Anwendung würdig.

An Kapiteln, wie die „Gase der Heliumgruppe", „Verflüssigung der Gase", „Handhabung der verflüssigten Gase" Kritik zu üben, das ist gegenüber einem Verf. wie Travers unangebracht.

Wir müssen ihm dankbar sein, dass er, der an der Wiege jener Entdeckungen gestanden hat, die zu den schönsten des zu Ende gehenden neunzehnten Jahrhunderts zählen, seine reichen Kenntnisse und Erfahrungen der Allgemeinheit leicht zugänglich gemacht hat. Besonderen Wert gewinnen Travers' Ausführungen dadurch, dass er da und dort, so z. B. in der Behandlung des „Zusammenhangs zwischen Temperatur, Druck und

Volumen über beschränkte und weite Gebiete" darauf hinweist, wo die wissenschaftliche Arbeit zunächst einzusetzen hat, um die Lücken in unserem Wissen auszufüllen. Im ganzen genommen ist das Buch eine Fundgrube wichtiger Tatsachen und origineller Methoden, die man in gewissem Sinne Bunsens ,,Gasometrischen Methoden" an die Seite stellen möchte.

Gustav Keppeler.

498. Le Chatelier, H. and **Boudouard,** O. — *„High Temperature Measurements."* Translated by **Burgess,** G. K. Second edition, revised and enlarged, 12 mo. XIV + 341 pages, 79 figures. John Wiley and Sons, New York, 1904. Price $ 3,00.

A second edition of this book, brought up to date as it is, is indeed to be welcomed by all who have to do with high temperatures. From the curiosity which it was at one time, the measurement of high temperatures has become all important, not only for chemical purposes, but for those of technical work; and its importance in the future will increase rather than decline. The work of the translator is exceedingly well done, and the book itself is compact, small and most easily handled. A very valuable adjunct is the bibliography which occupies the last 18 pages.

J. Livingston R. Morgan.

499. Ostwald, W. — *„Conversations on Chemistry, First steps in Chemistry."* Authorized translation by Elizabeth Catharine Ramsay. Part I, General Chemistry, 12 mo. VII + 250 pages. John Wiley & Sons, New York, 1905.

The beginner whose first introduction into chemistry is effected through this little book is indeed to be envied; not only for the entertaining contents of the work itself, but, and this is by far the point of greatest importance for him, the experimental standpoint, free from all hypothesis, which he gains at the time, and most probably will retain in his later work in the subject. The question of using hypotheses in the first steps in a new subject has long been a debated one, but if Part II carries on the work in this way; as of course it will, there can be but one opinion on the question. It is just with the beginner that the confusion of fact and hypothesis is so marked, and it is indeed rare that later work of a superficial kind removes this confusion. For one who is studying chemistry simply in the elements, this suppression of hypothesis in favor of fact is vital, while for one who is going to specialize in the subject later, it undoubtedly saves much of the feeling of dissatisfaction which must arise when the things hitherto estimated as facts are found to be but hypothetical and purely speculative and incapable of being proven or refuted by fact. The scientific point of view, so utterly unusual in very elementary books, is in this the leading motive, as is so well shown in its effect on the pupil by his remark „Why is that?" — I beg your pardon, I must ask the question differently: What else is it connected with?

Miss Ramsay has indeed rendered the work into English for it is no mere translation, but a series of lively and interesting conversations, which, if as charming to a child as to the reviewer, can not fail to induce many to study chemistry who would otherwise perhaps have none of it.

The work of the publishers is well done, and the form unusually attractive. Taken altogether, this is a work which must appeal to the old as well as the young, and marks an era in books dealing with subjects in an elementary way.

J. Livingston R. Morgan.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 1. Mai 1905. No. 9.

Physik.

500. **Chwolson**, O. — *„Notiz über die Vergleichung des Meters mit der Wellenlänge des Lichts."* Boltzmann-Festschrift, p. 28—33, 1904.

Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über die Faktoren, welche den Genauigkeitsgrad physikalischer Messungen mehr oder weniger beeinflussen können, zeigt der Verf. mit Bezug auf die bekannte Arbeit Michelsons über den Vergleich des Meters mit den Wellenlängen von drei Kadmiumlinien, dass diese Methode, welche die Möglichkeit verspricht, jederzeit die Länge des Meters sicher festzustellen, unabhängig von säkularen Änderungen der Urmasse, sofort völlig versagt, wenn angenommen würde, dass λ eine in Raum und Zeit nicht ganz unveränderliche Grösse wäre. Dies könnte eintreten für den Fall, dass die Dichte des Äthers und mit ihr die Lichtgeschwindigkeit in Raum und Zeit veränderlich wären. Dann würde eine Änderung der Geschwindigkeit um nur 60 m einen Vergleich des Meters mit λ, welcher ebenso genau wäre wie die gegenwärtigen Vergleiche der Meterstäbe untereinander, illusorisch machen. A. Becker.

501. **Matthiessen**, L. — *„Gibt es unendlich grosse Geschwindigkeiten?"* Boltzmann-Festschrift, p. 141—145, 1904.

Während die obige Frage ohne weiteres zu verneinen ist, wenn es sich um fortbewegte Massen handelt, scheinen auf dem Gebiet der Interferenzen unendlich grosse Geschwindigkeiten vorkommen zu können. Der Verf. denkt sich mit Hilfe zweier gleich- oder auch verschieden gestimmter Stimmgabeln auf einer Flüssigkeit zwei sich durchkreuzende Kreiswellensysteme erzeugt; dann werden stehende hyperbolische Interferenzlinien beobachtet, und gleichzeitig treten fortschreitende Wellen auf elliptischen und hyperbolischen Interferenzlinien auf. Wird die Bewegung der letzteren rechnerisch verfolgt, so ergibt sich nach den Schlüssen der vorliegenden Arbeit, dass die Geschwindigkeit des betrachteten Wellenstrahls im Anfangspunkt unendlich gross wird. A. Becker.

502. **Gockel**, A. — *„Sur l'émanation radioactive du sol."* Arch. d. sc. phys. et nat. (IV), XIX, p. 151, 1905.

Im wesentlichen eine Wiedergabe der in der Phys. ZS., V, p. 591, 1904 veröffentlichten und hier (S. 193) bereits referierten Arbeit. Die an der genannten Stelle angegebenen mittleren Zahlenwerte für den Emanationsgehalt der Atmosphäre in Freiburg (Schweiz) haben durch die mittlerweilen fortgesetzten Messungen keine nennenswerte Veränderung erfahren. Autoreferat.

503. **Benndorf**, H. und **Conrad**, V. — *„Über Radiumkollektoren."* Boltzmann-Festschrift, p. 691—695, 1904.

Es wird in der kurzen Notiz mitgeteilt, dass Radiumkollektoren, wie sie zum Teil an österreichischen luftelektrischen Stationen zur Messung der täglichen Schwankungen des Potentialgefälles verwendet werden, ihren Zweck nahe ebensogut erfüllen wie Wasserkollektoren, wenn nur relative Messungen an nicht windgeschützten Orten erforderlich sind und eine Genauigkeit von 10—15 Prozent genügt. A. Becker.

504. Langevin, P. — *„Sur les ions de l'atmosphère.“* C. R., t. 140, p. 232—234, 1905.

L'étude de la répartition des ions contenus dans un gaz entre les diverses mobilités appliquée à l'air atmosphérique montre l'existence d'ions ordinaires (mobilité = 1,5 c. pour 1 volt par centimètre) et d'ions de mobilité bien inférieure (plusieurs milliers de fois) de même ordre que celles des gaz recemment préparés ou des ions du phosphore. C. Marie.

505. Massoulier, Pierre. — *„Contribution à l'étude de l'ionisation dans les flammes.“* C. R., t. 140, p. 234—237, 1905.

Etude des flammes de vapeur d'éther et détermination dans ce cas des courbes reliant l'intensité au voltage.

Les résultats obtenus correspondent à ceux prévus si on suppose que la conductibilité est due uniquement à une ionisation en volume produite dans le corps de la flamme sous l'action de la température élevée ou des réactions chimiques indépendamment de la présence des électrodes.

Les expériences montrent en effet que dans les conditions étudiées les électrodes ne jouent qu'un rôle secondaire. C. Marie

506. Mache, H. — *„Zur Definition der spezifischen Ionengeschwindigkeit.“* Boltzmann-Festschrift, p. 137—140, 1904.

Der Verf. zeigt, dass die von J. J. Thomson für die spezifische Ionengeschwindigkeit aufgestellte Formel $u = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{\lambda}{c}$, wo λ die mittlere Weglänge und c die mittlere molekulare Geschwindigkeit eines Ions bedeutet, bei richtiger Mittelwertsbildung statt des Koeffizienten $1/2$ die Zahl $\frac{2}{\pi} = 0{,}637$ erhält und dann nahezu mit der von Riecke in anderer Weise aufgestellten Formel $u = 0{,}666 \times \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{\lambda}{c}$ übereinstimmt. A. Becker.

507. Schuster, A. — *„Die Fortpflanzung von Wellen durch dispersive Medien.“* Boltzmann-Festschrift, p. 569—575, 1904.

Der Verf. behandelt theoretisch den Fall, dass sich eine Gruppe von verschieden langen Wellen in einem Medium mit verschiedenen Geschwindigkeiten fortpflanzt und knüpft damit an ähnliche mathematische Arbeiten von Reynolds, Stokes und Lord Rayleigh an. Eine auszugsweise Wiedergabe erscheint entbehrlich. A. Becker.

508. Przibram, K. — *„Über das Leuchten verdünnter Gase im Teslafelde.“* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. IIa, p. 439—468, 1904.

Der Verf. brachte elektrodenlose Glasröhren, die mit Gasen (Wasserstoff, Luft, Kohlensäure usw.) von verschiedenen Drucken gefüllt waren, durch allmähliches Nähern und Entfernen zu und von einem Teslafelde zum Leuchten bezw. wieder zum Entleuchten. Durch diese wechselseitigen Beobachtungen kann dieser Punkt, wo Leuchten eintritt, innerhalb 3 mm festgelegt werden.

Mit abnehmendem Druck nimmt, wie auch diesbezügliche Versuche von Bouty es lehren, das erforderliche Spannungsgefälle ab. Auch nimmt dasselbe ab mit dem Anwachsen des Durchmessers der angewandten kugelförmigen Glasgefässe, um für einen Durchmesser von 5 cm an, unabhängig von diesem zu werden.

Im Wasserstoff ist das Spannungsgefälle stets beträchtlich grösser als ceteris paribus in Luft, während es in Kohlendioxyd für Kugeln bis 3 cm Durchmesser grösser, für grössere Durchmesser jedoch kleiner ist.

Der Verf. versuchte die Beziehung zwischen Entfernung, Druck und Gefässdurchmesser durch eine einfache Formel:

$$\frac{1}{E + c} = \frac{A}{l} + Bp$$

auszudrücken. Es bedeutet hierbei E die Entfernung der Platte vom Gefäss in cm, l den Durchmesser, p den Druck in mm Hg., c, A und B Konstante. Die Formel schliesst sich gut den Versuchsergebnissen an.

Während in kleinen Gefässen das ganze Gefäss erfüllende Leuchten plötzlich erlischt, zieht sich das Leuchten in grösseren Gefässen beim Entfernen des Feldes zusammen, um bei längeren Röhren eine eigentümliche Schichtenbildung zu zeigen.

Es ergab sich jedoch, dass die Schichtenlänge in keiner regelmässigen Abhängigkeit von der Kapazität und damit von der Schwingungszahl des Systems steht.

Es erscheint dem Verf. wegen der Länge der Schichten bei hohen Drucken unwahrscheinlich, dass hier dieselbe Erscheinung wie bei der geschichteten Entladung in Geisslerröhren vorliegt.

Wahrscheinlich ist, dass das hier beobachtete Phänomen der Schichtung durch die verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeit der beiden Elektrizitäten bedingt ist.

Durch Einführung von Sonden an verschiedenen Stellen eines leuchtenden Rohres ergab sich, dass mit dem Abwechseln leuchtender und dunkler Partien eine periodische Änderung des Spannungsgefälles Hand in Hand geht und ist dieses im Mittel im dunkelen Raum kleiner als in den leuchtenden Partien.

Die gleiche Schichtung tritt auch ein, wenn die Röhre mit einer Elektrode versehen ist, die mit dem Teslapol in Verbindung steht. Man kann dann das Entstehen der Schichten schon bei höheren Drucken beobachten, bei denen die Entladung noch ausgesprochenen Büschelcharakter besitzt. Besonders schön und lehrreich sind diese Phänomene in einem grossen Rezipienten zu sehen.

Zum Schlusse spricht der Verf. seine Ansicht über den Mechanismus der Büschelentladungen dahin aus, dass sie in der relativ geringen Beweglichkeit der positiven Ionen ihren Grund haben. Und in der Tat zeigt sich, dass das positive Büschel das negative um so mehr an Ausdehnung übertrifft, je grösser die Beweglichkeit der negativen Ionen im betreffenden Gas gegenüber der der positiven Ionen ist. R. Kremann.

509. Crémieu, V. et **Malcles,** L. — *„Recherches sur les diélectriques solides.“* C. R., t. 139, p. 969—972, 1904.

Les expériences relatées dans cette note montrent que la diminution de l'influence électrique, au travers des diélectriques solides, par l'apparition au sein de ces diélectriques d'une charge réactive doit être considéré comme un phénomène nettement établi. C. Marie.

510. Langevin, P. — *„Sur une formule fondamentale de la théorie cinétique.“* C. R., t. 140, p. 35—38, 1905

L'étude du déplacement dans un gaz de centres électrisés donne les résultats suivants:

1. A la température ordinaire, l'attraction des molécules neutres est insuffisante pour expliquer la faible mobilité des ions; dans l'air sec., il y a lieu d'admettre pour les ions négatifs un diamètre sensiblement double et pour les positifs un diamètre sensiblement triple de celui des molécules; cette différence correspondant bien à l'extrême petitesse des corpuscules cathodiques, centres des ions négatifs, par rapport aux centres positifs, de la grosseur des molécules. Une seule couche de molécules neutres maintenues par attraction électrostatique autour de chacun de ces centres représente bien le résultat obtenu pour la grosseur des ions.
2. Dans les flammes, ou la mobilité des charges négatives est beaucoup (environ trente fois) plus grande que celle des charges positives et ou probablement les agglomérations n'existent pas à cause de la température élevée, l'application de la formule générale permet de calculer, en partant des mobilités expérimentales, la masse des ions par rapport à celle des molécules. On trouve ainsi pour les centres négatifs une masse environ mille fois inférieure et pour les positifs une masse égale à celle de l'atome d'hydrogène, en conformité complète avec les résultats relatifs aux rayons cathodiques ou aux rayons de Goldstein.

La plus grande partie de la conductibilité des flammes est ainsi due à la présence de particules cathodiques libres provenant de la dissociation corpusculaire spontanée, dans le volume de la flamme, d'un certain nombre de molécules sous l'action de la température élevée. C. Marie.

511. Bestelmeyer, A. — *„Die Abhängigkeit der inneren Reibung des Stickstoffs von der Temperatur."* Auszug und Erweiterung d. Münch. Inaug.-Diss. Ann. d. Phys. (4), Bd. 13, p. 944—995, 1904.

W. Sutherland hat für die innere Reibung der Gase die Formel aufgestellt:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left(\frac{\Theta_1}{\Theta_2}\right)^{1/2} \cdot \frac{1 + \frac{C}{\Theta_2}}{1 + \frac{C}{\Theta_1}}$$

in der η_1, η_2 die innere Reibung des Gases bei den Temperaturen Θ_1 und Θ_2, C eine Konstante des Gases ist. Diese von Holman, Barus, Breitenbach und Schultze angenähert richtig gefundene Formel unterwirft der Verf. einer genauen Nachprüfung beim Stickstoff, indem er dessen Reibung bei Temperaturen zwischen -192^0 bis $+300^0$ untersucht. Die besonderen Einzelheiten der üblichen Versuchsanordnung können hier übergangen werden. Als Temperaturbad wurde bei Zimmertemperatur strömendes Leitungswasser, für tiefe Temperaturen Kohlensäureschnee-Alkohol bezw. flüssige Luft, für hohe Temperaturen siedendes Wasser und Diphenylamin benutzt. Die Temperaturen wurden teils mit dem Quecksilberthermometer, teils mit dem Platinwiderstandsthermometer gemessen. Zur Untersuchung wurde atmosphärischer Stickstoff und chemisch hergestellter verwendet. Das Resultat der Arbeit ist: die Sutherlandsche Formel stellt mit grosser Annäherung zwischen -190^0 und $+300^0$ die innere Reibung des Stickstoffs dar. Die gefundene Abweichung von $2\,^0/_0$ im Sinne grösserer Reibung bei niedriger Temperatur ist mit hoher Wahrscheinlichkeit als reell anzusehen.
W. Kösters.

512. Mach, E. — „*Objektive Darstellung der Interferenz des polarisierten Lichtes.*" Boltzmann-Festschrift, p. 441—447, 1904.

Der Verf. beschreibt zwei Versuchsanordnungen, mit denen die Fresnelschen Versuche über die Interferenz von polarisierten Strahlen durch Projektion einem grösseren Auditorium veranschaulicht werden können. Zur Spaltung des natürlichen Lichts in linear polarisierte Komponenten wird dabei Quarz verwendet an Stelle von Turmalin, der zwar die Versuche vereinfachen, aber das Licht zu sehr schwächen würde. Die gewonnenen Interferenzbilder stellen sich als Streifensysteme dar.

A. Becker.

513. Langevin, P. — „*Sur la théorie du magnétisme.*" C. R., t. 139, p. 1204—1206, 1904.

Dans cette note déjà trop concise pour être résumée et qui ne donne que les résultats principaux d'un travail complet qui paraîtra prochainement l'auteur montre qu'il est possible, grâce à l'hypothèse des électrons, de trouver pour le para- et le diamagnétisme les interprétations complètement distinctes qu'ils exigent et de répondre en outre aux questions complexes concernant l'énergie magnétique. C. Marie.

514. Dewar, Sir J. and **Hadfield,** R. A. — „*The Effect of Liquid Air Temperatures on the Mechanical and other Properties of Iron and its Alloys.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 326—336, 1905.

As many alloys of iron show anomalous results in their physical behaviour at ordinary temperatures, it was deemed advisable to carry out experiments at very low temperatures. Some 500 specimens have been examined, including pure Swedish iron, and alloys of iron with carbon, silicon, aluminium, tungsten, chromium, copper, nickel, manganese and with various combinations of these metals. The tensile tests were made in a small hydraulic testing machine while the specimens were immersed in liquid air and hardness tests were also made by the Brinell ball method.

It was previously known, in a general way, that metals and alloys increase in tenacity at a low temperature (persisting only during its continuance) whether the ductility increases or decreases.

The present results show that with certain exceptions, low temperatures greatly increase the maximum tensile strength of iron and its alloys, reducing their ductility almost to nothing. These changes take place to the same extent and are independent of the absence or presence of carbon where other special elements are not present. For example, a Swedish charcoal iron (99,88 per cent) increased in hardness number from 90 to 266, equal to the hardness of 0,80 per cent carbon steel at normal temperatures. Nickel, however, unlike iron, which itself improves in tenacity and ductility at low temperatures, has a very great toughening effect upon iron, acting as a preventive of brittleness at low temperatures, provided little carbon be present. This capacity of preventing iron from so easily assuming a brittle nature is a very valuable property of nickel. It is suggested that nickel, being amorphous, prevents iron from crystallizing. The most striking example is an alloy containing 68 per cent iron, 1,18 per cent carbon, 24,30 per cent nickel, and 6,05 per cent manganese. A bar of this alloy at -152° C. is far more ductile than the very best ductile iron of one-third the tenacity and this particular combination (6 $^0/_0$ Mn and 14—24 $^0/_0$ Ni) is almost non-magnetic and possesses the highest electrical resistance of all known alloys.

If the manganese were present alone the iron would be rendered even more brittle.

Copper acts similarly to nickel, though to a far less degree.

A fuller account of the experiments, dealing in particular with brittleness, contraction, electrical and magnetic properties and micro-structure will be published in a special monograph. F. S. Spiers.

Stöchiometrie.

515. Soddy, F. — *„The Origin of Radium.“* Nature, 71, p. 294, 1905.

The author has previously (Nature, May 1904) given an account of experiments in which the amount of radium emanation given off from a kilogram of uranium nitrate in solution was determined at intervals, the object of the experiments being to test the view advanced by Rutherford and the author, that radium is a product of the radio-active change of uranium. The conclusion drawn from these experiments was that the quantity of radium produced was less than one ten thousandth part of the quantity theoretically to be expected. Further experiments have shown that the determination of the amount of emanation given by a known weight of radium gave results too high, owing to extraneous radium in the laboratory. After eleminating this error and re-calculating the whole series of measurements results are obtained which are fairly consistent with there having been a steady production of radium. The fraction of the uranium changing in one year is found to be 2×10^{-12}, whereas the most probable theoretical estimate is 10^{-9}. T. S. Moore.

516. Ramsay, W. und **Soddy,** F. — *„Weitere Versuche über die Entwickelung von Helium aus Radium.“* Physik. ZS., 5, p. 349—356, 1904.

Siehe Bd. I, Ref. No. 1556. Rudolphi.

517. Rutherford, E. — *„Slow Transformation Products of Radium.“* Nature, 71, p. 341—342, 1905.

The author has recently shown (Phil. Mag., Nov. 1904) that radium, after passing through four rapid changes finally gives rise to two slow transformation products (called radium D and radium E). Evidence was also quoted to show that radium D was the active constituent in the radioactive lead of Hofmann and that radium E was the active substance present in both the polonium of Mme. Curie and the radio-tellurium of Marckwald. Further work on the rate of decay of the activity of radiotellurium and some peliminary observations on the rate of decay of the activity of polonium supports the hypothesis that the radio-activity of these substances is due to radium E.

A further examination of radium D has led the author to conclude that it consists of two substances. The parent product — radium D — does not give out rays at all but changes into a substance which gives out only β rays, and is half transformed in about six days. The new product is called radium D_1. T. S. Moore.

518. Lecoq de Boisbaudran. — *„Sur l'élément Zδ.“* C. R., t. 139, p. 1015 à 1016, 1904.

Réclamation de priorité concernant la découverte de ce nouvel élément, dont il a été question dans un travail, vient de J. M. Urbain (C. R., t. 139, p. 736). C. Marie.

519. Kohn-Abrest. — „*Sur le poids atomique de l'aluminium.*" Bull. Soc. Chim. (3), t. 33, p. 121—127, 1905.

L'auteur trouve par attaque à l'acide chlorhydrique et pesée à l'état d'eau de l'hydrogène dégagé le nombre 27,05 (H = 1, O = 15,88.)

C. Marie.

520. Moissan, H. et **Chavannes.** — „*Sur quelques constants physiques du calcium et sur l'amalgame de calcium.*" C. R., t. 140, p. 122—127, 1905.

Conductibilité 15,6 à 20° celle de l'argent étant représentée par 100.
Point de fusion 810.
Densité 1,548.

C. Marie.

521. Burgess, C. H. and **Holt,** A. — „*Some Physical Characters of the Sodium Borates, with a New and Rapid Method for the Determination of Melting Points.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 285—295, Dec., 1904.

The objects of this research were to determine what compounds are present in the glasses and in the crystals obtained on reheating the glasses formed by fusing together various mixtures of boric anhydride and sodium carbonate, what is the nature of the glass, and finally what is the nature of the change from glass to crystals.

For determining the melting points of the glasses a special apparatus had to be devised. This consisted of a platinum wire to which a blob of the glass, weighted slightly, could be attached.

An electric current of gradually increasing intensity was then sent through the were, and by noting the moment at which the blob became detached its temperature could be readily calculated from the known electrical quantities, and the apparatus was thus suitably calibrated. Contrary to what was usually supposed to be the case, the authors found the melting points of glasses quite sharp and well-defined.

The method employed for the study of the glasses and crystals was to determine the melting points with various compositions, to see if compounds existed, and to correlate the melting point curves obtained. The crystals in the various cases were separated from the glasses by crushing and picking out the really glassy fragments and the crystalline masses with the aid of a lens. The constituents were then analysed by the method described. The crystals and the glass in a particular mixture were found to be identical in composition, the glass being regarded as a superfused, metastable form of the crystals, and behaving like a liquid of enormous viscosity. Glasses varying in composition from

$$B_2O_3 \text{ to } 5\,Na_2O \cdot 4\,B_2O_3$$

containing also excess of undecomposed Na_2CO_3 were studied, and the melting point curve plotted. The last point obtainable on the glass curve was with composition $Na_2O \cdot B_2O_3$, where the melting point coincided with the temperature of change from the glassy to the crystalline state of the mixture. Above this point only crystals were found to exist. The gradual addition of Na_2O to B_2O_3 raised the melting point continuously until

$$Na_2O \cdot 4\,B_2O_3$$

was reached. There was no depression of the melting point, probably because there is no solid phase. There appear to be two types of crystals, one rich in B_2O_3 and the other rich in Na_2O, and the lowest point of the curve is the eutectic formed by mixtures of these two. For full particulars

of the various compounds which can be formed and for the discussion of the melting point curves, the original must be consulted.

F. S. Spiers.

522. Holleman, A. F. und **Beekman**, J. W. — *„Sur le fluorobenzène et quelques uns de ses dérivés."* Recueil, 23, p. 225—256.

Das Fluorbenzol und die drei Fluornitrobenzole werden hergestellt und einige physikalische Konstanten bestimmt; speziell werden Schmelz- und Siedepunkte, spezifisches Gewicht und molekulares Volumen gemessen und verglichen mit denjenigen der korrespondierenden Chlor-, Brom- und Jodderivate. Die Bildung von Diphenyl aus Halogenbenzol und Natrium verläuft bei Fluor am langsamsten; das Fluor ist also stark mit dem Benzolkern verbunden. Anders wird die Sache, wenn noch andere Substituenten in den Kern hineingetreten sind. Die Substitution von Halogen in den Halogennitro- und Halogendinitrobenzolen verläuft bei den Fluorderivaten ungleich viel schneller als bei den Chlorderivaten. So ist z. B. für die Umsetzung zwischen Chlordinitrobenzol (1 · 2 · 4) und Natriumethylat die Konstante bei 15° 1,18, während sie den Wert 686 erreicht für das Fluordinitrobenzol.

Groningen. Tijmstra.

523. Bestelmeyer, A. — *„Über siedenden Sauerstoff."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 14, p. 87—98, 1904.

Die Arbeit soll einen Beitrag zur Schätzung der Rolle des Siedeverzugs beim flüssigen Sauerstoff liefern.

Verf. findet, dass ein im Dampfraum des flüssigen Sauerstoffs befindliches Platinthermometer stets (bis auf 0,01 °) die dem Druck entsprechende Temperatur anzeigt.

Er vergleicht nun die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs mit der Temperatur des Dampfraumes. Die Versuche ergeben, dass fast immer Siedeverzug vorhanden ist. Er wird nahezu verschwindend, wenn elektrische Heizung mit einer im Innern des Sauerstoffs befindlichen Heizspule mit kleiner Oberfläche eingeleitet wurde, während Heizung von aussen mit breitem Wärmestrom den Siedeverzug bestehen liess. Die Versuche ergaben einen Anhalt über die Grössenverhältnisse dieser Tatsachen, deren Erklärung nahe liegt.

W. Kösters.

524. Pitsch, J. — *„Über den Zusammenhang der spezifischen Volumina einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes."* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, Abt. IIa, Bd. 113, p. 849—860, 1904.

Der Umstand, dass die van der Waalsche Gleichung für gesättigte Dämpfe und Flüssigkeiten bei der quantitativen Prüfung versagt, lässt sich nach Verf. wahrscheinlich damit erklären, dass sich die Werte von a, b und r mit der Temperatur ändern.

Der Verf. leitet nun eine Gleichung ab, die den Zusammenhang zwischen dem spezifischen Volumen einer Flüssigkeit v_1 und dem zugehörigen Volumen v_3 ihres gesättigten Dampfes darstellt, indem er in der Maxwell-Clausiusschen Gleichung:

$$p(v_3 - v_1) = \int_{v_1}^{v_3} p dv$$

die Integration nach Einführung der van der Waalschen Konstanten vornimmt. Der Verf. kommt zum Schluss, dass sich aus der Beobachtung eines zusammengehörigen Wertepaares v_1 und v_3, für jedes beliebige

Flüssigkeitsvolumen das entsprechende Dampfvolumen herrechnen liesse, falls ein Wert

$$c = \frac{1}{v_0 \beta}$$

konstant wäre, d. h. $\beta = 1$ (v_0 Volum bei der kritischen Temperatur

$$\beta = \frac{t}{b_0},$$

das Verhältnis der Co-Drucke bei einer bestimmten Temperatur und der kritischen). Da aber c mit der Temperatur veränderlich ist, muss man zur Lösung obigen Problemes die Temperaturfunktion von c kennen.

Es ergab sich, dass c mit der Temperatur, wenn auch nur wenig veränderlich ist und für Wasser ein Maximum bei 60° aufweist. Auch für Äther und Schwefelkohlenstoff finden sich Wendepunkte in der Kurve, die die Änderung von c wiedergibt. Aus der Gleichung dieser Kurve, die die Form

$$\lg \cdot (c - x) T^{3/4} = -\left(\frac{\beta}{T^{3/4}} + \gamma T^{3/4}\right)$$

kann c für verschiedene Temperaturen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ermittelt werden.

Die naheliegende Vermutung, dass c für alle Substanzen sich durch eine Gleichung darstellen liesse, also das Verhältnis der Grössen von c für zwei verschiedene Körper bei korrespondierenden Temperaturen konstant sein müsse, findet keine Bestätigung. Das Experiment zeigt, dass dies nur näherungsweise zutrifft.

Theoretisch lässt sich über c wenig aussagen; die Maxwellsche Hypothese, dass sich die Moleküle mit einer der fünften Potenz der Entfernung verkehrt proportionalen Kraft abstossen, bedingt, dass die Maximaldistanz τ, bis auf welche sich zwei Moleküle einander nähern können, der vierten Wurzel der absoluten Temperatur verkehrt, proportional ist. Da nach der mechanischen Wärmetheorie b der dritten Potenz jener Distanz proportional ist, müsste

$$c = k T^{3/4}$$

gelten, welche Gleichung die für c gewonnenen Resultate nicht darstellen kann, da nach der Gleichung c von $T = 0$ bis $T = \infty$ stetig wächst, ohne einen Maximalwert anzunehmen. R. Kremann.

525. **Young,** Sydney. — „*Quelques propriétés physiques des liquides purs et des mélanges.*" Revue Générale des Sciences, No. 21, p. 984—991, 1904.

Article général donnant en quelques pages en quelque sorte un résumée des principaux points étudiés par l'auteur dans son livre „Fractional Distillation" 1903. C. Marie.

526. **Leduc,** Stephan. — „*Diffusion des liquides; son rôle biologique.*" C. R., t. 139, p. 986—988, 1904.

L'auteur montre que dans une cellule l'équilibre osmotique se modifie constamment. Ces modifications correspondent à des phénomènes de diffusion: tout centre catabolique étant un pôle positif de diffusion; tout centre anabolique un pôle négatif.

L'existence dans le cytoplasma de deux en plusieurs pôles de diffusion doit avoir pour conséquence la karyokinèse. En fait on peut reproduire par diffusion toutes les variétés des figures de la karyokinèse.

C. Marie.

527. Rebenstorff, Hermann. — *„Über Eigenschaften der Kollodiummembran.“* Abhandl. der naturw. Ges. Isis in Dresden, p. 15—27, 1904.

Durch ein von dem gewöhnlich beschriebenen etwas abweichendes Verfahren ist es möglich, an einem Glasrohr befestigte Kollodiumballons mit nicht zerknitterten Wänden ohne Membranlücken zu erhalten. Hierbei sind freilich mancherlei Rücksichten, besonders hinsichtlich der Beschaffenheit der Glaswände des benutzten Kolbens, der Lösung und der Handhabung des Ballons erforderlich, die in der Arbeit beschrieben sind.

Ein zweiter Abschnitt behandelt Eigenschaften der Membran. Die Dichtheit wird durch die Dauer des Sinkens eines angeschlossenen Wassermanometers nach Herstellung eines Überdruckes beurteilt. Bei steigendem Überdrucke nimmt das Entweichen von Luft durch die $^1/_{100}$—$^1/_{200}$ mm dicken Ballonwände schneller zu, als einem Ausströmen durch feine Öffnungen, sowie durch Kapillaren entsprechen würde. Ein dichter Ballon vermag staubfreie Luft von gewöhnlicher getrennt zu erhalten. Mit der Luftfeuchtigkeit nimmt die Langsamkeit des Luftdurchtritts durch die Ballonwände sehr zu. Die Membran nimmt in gesättigter Luft soviel Wasser auf, dass sie sich um etwa $^1/_{48}$ linear ausdehnt.

Mit Wasser gefüllt und in der Luft aufgehängt, nimmt das Gewicht des grossen eingehüllten Tropfens täglich mehr ab (22,7—33,9 g bei 470 g Wasserinhalt), als bei einer gefüllten Tierblase von gleicher Fläche. Das Volumen des von dem aussen trockenen Ballon verdunstenden Wassers ist der Grössenordnung gleich der Luftmenge, die der gleiche Überdruck in derselben Zeit durch die Wände hindurchpresst.

Ein mit konzentrierter Chlorkalziumlösung gefüllter Ballon nimmt in der Luft beständig an Gewicht zu, jedoch in mit der Zeit abnehmendem Masse. Schon Schuhmacher bemerkte eine langsame Veränderung der Kollodiummembran durch Kalziumlösungen, was vielleicht für zahlreiche Kolloïdmembranen gilt.

Wasserlösliche Gase diffundieren ziemlich schnell durch Kollodiummembranen, auch in relativ trockener Umgebung. Nach Füllung mit CO_2 wurde ein Ballon in gesättigter Luft ganz zusammengedrückt, so dass die Wand nahe dem Glasrohr durch den Luftdruck zerrissen wurde (in 7 Stunden). Auch Sauerstoff diffundiert besonders in feuchter Umgebung ziemlich schnell durch Kollodiumwände.

Dresden, K. S. Kadettenkorps. Autoreferat.

528. Traube, I. — *„A Contribution to the Theories on Osmosis, Solubility, and Narcosis.“* Phil. Mag. (6), 8, p. 704—715, 1904.

The author urges various objections to the views of Overton on osmosis and narcosis. Overton's theory is based on the well-known experiment of Nernst, and the results of many experiments of his own, which show that, in general, compounds penetrate membranes the more rapidly, the more soluble they are in such substances as fats, cholesterine, lecithine; it is that the magnitude of the distribution coefficient between fat, &c., on the one hand, and water on the other, determines the velocity of the osmosis. This assumes that a dissolution takes place in the fatty substance of the membrane at a velocity proportionate to this coefficient, and that thereupon the substance is passed on from the membrane to the interior of the cell. He also draws attention to the fact that all the reliable narcotics, anaesthetics, and antipyretics are rapidly diffusing substances, and from this it is deduced that the efficiency of a narcotic depends principally on its lipolidic solubility.

The author objects that, even admitting dissolution into the lipoid substance as comprehensible, it is impossible to understand why the lipoid substance should not hold this dissolved substance all the more firmly, the more forcibly it has attracted it; further, it is impossible to understand how water can penetrate membranes more rapidly than any other substance, or how salts not soluble in fats can penetrate cells. The author then states his own views, the result of long-continued researches on capillarity constants, especially of solutions, — the greater the osmotic velocity of a substance soluble in water, the more this substance reduces the capillarity constant of water. Substances that cannot penetrate membranes, increase the capillarity constant of water. Hence the difference of the surface-tensions determines the direction and velocity of the osmosis, and is the motive force in osmotic phenomena. Accordingly, in diffusion of salt solutions, it is not the particles of salt solution that migrate in to the pure solvent, but the solvent, on account of its low surface-tension, migrates into the salt solution. The „solution-tension" will depend chiefly on the difference between the surface-tensions; also, when a liquid or a solid substance dissolves in a solvent, the surface-tension of the solution will never fall below that of the solvent, when the two are equal, the solution will be saturated.

In the course of his investigations, the author has found that equal equivalents of substances belonging to homologous series (ordinary alcohols, fatty acids, esters, &c.) exercising a strong influence on capillarity, lower the capillary height of water in the proportion $1 : 3 : 3^2 : 3^3$ . . . Values for a series of alkyl acetates are given. Experiments indicate that the distribution-coefficients between benzene, carbon tetrachloride, carbon disulphide, and water for methyl, ethyl, propyl acetates are approximately in the ratio $1 : 3 : 3^2$.

Overton and Meyer have shown that the narcotics, anaesthetics, and antipyretics are able to penetrate thin membranes.

The experiments show that the narcotic action of homologous substances (such as alcohols, esters, &c.) with increasing molecular weight is in the ratio $1 : 3 : 3^2 : 3^3$. W. W. Taylor.

529. **Bronn, J.** — „*Über den Zustand der metallischen Lösungen.*" Ann. d. Phys., 16, p. 166—171, 1905.

Verflüssigtes Ammoniakgas löst bekanntlich zahlreiche Stoffe auf und darunter auch viele Metalle namentlich aus den Alkali- und Erdalkaligruppen. Manche Forscher beschreiben diese Lösungen als rot und undurchsichtig, andere wieder als blau und klar; so z. B. fand Weyl, dass Baryumammonium, welches er durch Umsetzung zwischen Natriumammonium (NH_3Na) und Baryumchlorid enthielt, blaue Lösung ergab, Guntz und Mentrel dagegen erhielten durch direkte Behandlung von Baryum mit verflüssigtem Ammoniak rote Baryumammoniumlösung. Die Lösung des Natriums in verflüssigtem Ammoniak zeigt noch die Eigentümlichkeit, dass sie den elektrischen Strom sehr gut leitet und hierbei keine Polarisationserscheinungen aufweist (Cady, Franklin und Kraus). Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit ist allerdings ein positiver. Nach einer „vorläufigen" Mitteilung des inzwischen verstorbenen kaum 30 Jahre alten Ascoli wandern bei elektrischer Osmose der ammoniakalischen Natriumammoniumlösungen die sich dabei bildenden blauen Wolken im Sinne des Stromes. Dieses ganze Verhalten der im verflüssigten Ammoniak gelösten Metalle findet eine sehr

weitgehende Analogie in demjenigen der bekannten kolloidalen wässerigen Goldlösungen, die im reinen Zustande rot sind und beim Versetzen mit Elektrolyten ins Blau umschlagen. Schliesslich wird noch auf den Umstand hingewiesen, dass Kalium, Natrium, Caesium, Lithium, Rubidium, Calcium und Baryum, im verflüssigten Ammoniak aufgelöst, das gleiche Farbenspiel ergeben. Hieraus wird gefolgert, dass die Metalle bezw. die entsprechenden Metallammoniumverbindungen durch flüssiges Ammoniak im kolloidalen Zustand übergeführt werden.

Berlin-Wilmersdorf. (Eing. 19. Februar 1905.) Autoreferat.

530. Cantoni, H. et **Diotalevi,** D. — *„Sur la solubilité de quelques succinates métalliques et terreux dans l'eau.“* Bull. Soc. Chim. (3), t. 33, p. 27—36, 1905.

Dans le but de rechercher s'il y a quelques relations intéressantes entre la constitution des acides et la solubilité des sels les auteurs ont déterminé la solubilité des succinales de Calcium, Strontium, Baryum, Plomb et des oxalates, malonates correspondants à des températures comprises entre 0° et 100°. Les résultats ont montré simplement que la solubilité croit avec le nombre de CH_2.

L'existence d'hydrates divers empêtre sans doute de trouver une relation plus précise. C. Marie.

531. Schroeder, Johannes. — *„Pyridin als Lösungs- und Ionisierungsmittel für anorganische Metallsalze.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 1—36, 1905.

Bei der Untersuchung von Lösungen von Metallsalzen in Pyridin nach physikalisch-chemischen Methoden hat sich eine Übereinstimmung der Resultate nicht ergeben, eine Ionisation der gelösten Stoffe konnte weder aus den Siedepunktserhöhungen noch aus den Leitfähigkeitsmessungen mit Sicherheit erwiesen werden. Verf. hat daher versucht, aus rein chemischen Umsetzungen den Beweis zu erbringen, dass eine Spaltung der gelösten Salze in Ionen auch in Pyridin anzunehmen ist, wenn man chemische Umsetzungen als Ionenreaktionen auffasst. Zwar gelingt es nicht, den Grad der Ionenspaltung auf dem eingeschlagenen Wege zu ermitteln, doch darf aus der Fähigkeit der gelösten Salze, sich miteinander umzusetzen, auf das Vorhandensein von Ionen geschlossen werden.

Über die einzelnen Reaktionen und die erhaltenen Resultate ist bereits früher berichtet worden (siehe Bd. I, p. 591).

Nachdem in dieser Arbeit die Umsetzungen der wichtigsten Salze eingehend untersucht worden sind, erscheint es aussichtslos, noch weitere Reaktionen in Pyridin anzustellen. Es wird nun gelten, durch Leitfähigkeitsmessungen und Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung die Beeinflussung des Dissoziationsgrades in Pyridin gelöster Salze, sowie die Änderung der Löslichkeiten bei Wasserzusätzen zu ermitteln und nach dieser Seite sind auch bereits Versuche im Gange, die später veröffentlicht werden sollen.

Giessen, Chem. Inst. d. Univ. Autoreferat.

Chemische Mechanik.

532. Friedemann, U. — *„Thermodynamische Betrachtungen über die Reaktionen zwischen Kolloiden und über das Wesen der kolloidalen Lösungen.“* ZS. f. klin. Med., 55. 1904.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und ebenso des Verteilungssatzes auf ideale Kolloide, d. h. solche, welche einen osmotischen Druck nicht besitzen und daher sicherlich Suspensionen sind, ist unzulässig, weil bei Konzentrationsänderungen in solchen kolloidalen Lösungen osmotische Arbeit weder geleistet noch gewonnen wird, wie es nach der thermodynamischen Ableitung für die Anwendbarkeit beider Sätze zu fordern wäre.

Nur wenige Kolloide (wie die Bredigschen Metallsole) stellen derartige „ideale Kolloide" dar, bei den meisten ist ein Teil wirklich gelöst: es scheint Verf. sogar eine gewisse Anzahl von Ionen nötig zu sein, um den Rest in kolloidaler Lösung zu erhalten (Metallhydroxyde, Eiweisskörper, einige Farbstoffe). Ein Teil ist aber jedenfalls suspendiert, und zwischen diesen ungelösten Bestandteilen spielen sich die Reaktionen kolloidaler Lösungen ab, vermöge der „Zustandsaffinität".

Die Kolloidreaktionen sind dadurch charakterisiert und von den Reaktionen kristalloider Stoffe in homogenen und mehrphasigen Systemen unterschieden, dass die maximale Arbeit der durch diese Kolloidreaktionen hervorgerufenen Zustandsänderungen sich nicht aus der Trennung der reagierenden Bestandteile vom Lösungsmittel (durch Osmose, Verdampfen, Ausfrieren usw.) berechnen lässt.

Für die Charakterisierung der kolloidalen Lösungen hält Verf. es für wertvoll, wenn es gelänge, eine der bisher stets irreversiblen Fällungsreaktionen reversibel zu leiten, um so die maximale Arbeit dieser Zustandsänderung berechnen und unter Berücksichtigung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen zu einem Reaktionsgesetz gelangen zu können. In diesem könnten aber die aktiven Massen nicht, wie bei dem Massenwirkungsgesetz, durch die Konzentration der reagierenden Bestandteile, sondern nur durch die Intensitätsfaktoren der sich ändernden Energieformen, der elektrischen oder der Oberflächenenergie, repräsentiert sein.

H. Aron.

533. **Henri,** Victor et **Mayer,** André. — *„L'état actuel de nos connaissances sur les Colloïdes."* Revue Générale des Sciences, No. 22, p. 1015 à 1030; No. 23, p. 1066—1084; No. 24, p. 1129—1140, 1904.

De cette longue étude historique et critique des faits actuellement connus concernant les colloïdes nous donnons in extenso à cause de leur importance les conclusions générales qui sont les suivantes:

„Dans les solutions colloïdales on doit distinguer les transformations suivant qu'elles sont réversibles ou non. On ne doit appliquer les lois de l'équilibre qu'aux premières de ces réactions. Suivant les problèmes étudiés les solutions colloïdales doivent être considérées comme des systèmes homogènes ou comme des systèmes hétérogènes.

Pour l'étude de la composition et des transformations des granules colloïdaux en doit considérer ces solutions comme hétérogènes et chercher à appliquer dans ce cas la loi de partage. Au contraire dans l'étude des précipitations on doit les considérer comme homogènes et l'application de la règle des phases rendra de grands services.

A cette statique chimique des colloïdes devra faire suite l'étude de la cinétique chimique, c'est-à-dire l'étude des vitesses de réactions dans lesquelles ces corps interviennent.

L'étude des conditions de formation des solutions colloïdales montre qu'elles naissent à la limite entre l'état homogène et l'état hétérogène, ce que explique leur état ‚métastable'. Leurs propriétés stœchiométriques les séparent des solutions vraies et les rapprochent des suspensions; elles sont,

en effet, formées de granulations fines, suspendues dans un milieu liquide. L'énergie de liaison entre les granulations et le solvant est très faible. Lorsqu'on ajoute au milieu liquide un élément étranger, électrolyte, non électrolyte ou colloïde, cet élément contracte avec les granules colloïdaux une certaine combinaison; il se forme des composés qui, parfois, restent suspendus dans le liquide, et parfois sont insolubles et se précipitent. Dans tous les cas, ces composés se rapprochent des composés chimiques, parce qu'une partie des processus qui aboutissent à leur formation est irréversible; mais ils se rapprochent plus encore des simples solutions, parce qu'une partie du processus de formation est réversible. Cette dernière partie suit les lois générales de l'équilibre physicochimique; on a par suite grand intérêt à employer les méthodes de la Chimie physique pour son étude. Les transformations dont les solutions colloïdales sont le théâtre paraissent par suite placées à la limite entre les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques. Elles donnent lieu à la formation de composés en proportion variable, dont les lois sont celles de la ‚répartition entre solvents'. Rapprochées des solutions, d'une part, des supensions, des émulsions, d'autre part, elles participent des propriétés des unes et des autres. Leur étude, si complexe, ne peut que jeter une vive lumière sur toute une série de phénomènes physiques, chimiques, et surtout biologiques, jusqu'ici tout à fait obscurs." C. Marie.

534. d'Ans, J. — *„Das wasserfreie Ferrosulfat und seine Zersetzung bei höheren Temperaturen."* Diss. Darmstadt, 1905, p. 51, 7 Taf.

In einer schon früher ausgeführten, noch unveröffentlichten Arbeit wurden die Zersetzungsspannungen des wasserfreien Ferrisulfates bestimmt. Das wasserfreie Ferrisulfat zersetzt sich bei höheren Temperaturen nach der Gleichung $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 3SO_3$.

Die SO_3-Tension ist als Tension über zwei festen Phasen für jede Temperatur eine Konstante. — Ein weiterer Teil des SO_3 spaltet sich zu $SO_2 + O_2$ und realisiert so in der Gasphase das Schwefelsäureanhydridgleichgewicht.

Bestimmt werden folgende SO_3-Tensionen

Temperatur	550°	580°	600°	620°	640°	660°	680°	700°
Tension SO_3 in mm	1,8	4,9	9.2	16,8	30,7	52,1	88,4	147.4

Diese wurden berechnet aus dem gefundenen Partialdruck von $SO_2 + SO_3$ mittelst der Gleichgewichtskonstanten für das Schwefelsäureanhydridgleichgewicht. Eine stufenweise Abspaltung von SO_3 konnte nicht nachgewiesen werden.

Nachdem so die Verhältnisse bei der Spaltung des wasserfreien Ferrisulfates klargelegt waren, konnte die Aufgabe, die Gesetzmässigkeiten zu untersuchen, welche die Zersetzung des wasserfreien Ferrosulfates regeln, in Angriff genommen werden.

Das wasserfreie Ferrosulfat wurde in einem elektrischen Widerstandsofen der Firma Heraeus auf die gewünschte Temperatur erhitzt, und darüber ein bekanntes Volumen von trockenem Stickstoff geleitet. — Im austretenden Gasgemisch wurde das SO_3 und SO_2 bestimmt. Ähnlich war auch beim Ferrisulfat verfahren worden.

Die Spaltung des Ferrosulfates verläuft qualitativ nach der Gleichung

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2,$$

ein Teil des frei gewordenen SO_3 wird vom gebildeten Fe_2O_3 unter Bildung von Ferrisulfat gebunden. Es werden sich also auch hier beim Ferrosulfat die gleichen SO_3-Tensionen einstellen müssen, die schon beim Ferrisulfat ermittelt worden waren. Gefunden wurden folgende SO_2-Tensionen:

Temperatur	Tension SO_2 mm
417°	Spur
480,7	1,45
511	11,66
533,7	20,48
541	20,76
542	22,47
544,4	18,48
549,5	29,99
552,5	32,29
554	44,45
570,7	60,96
593,2	85,21
604	139,2
613	206
623,5	246,6
624.5	242,4
625,5	240,9
626,5	264,6
627.5	280,8
629	300,4
635.5	360,5
652	500,2

Die Anwendung der van't Hoffschen Formel beim Ferrisulfat hat eine fast vollständige Übereinstimmung von Berechnung und Experiment ergeben, und so wurde auch versucht, dieselbe beim Ferrosulfat anzuwenden.

Es lässt sich hier ableiten, daß nicht nur

$$k = p_{SO_2} \cdot p_{SO_3}$$

eine Bedeutung zukommt, sondern auch

$$k' = \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}};$$

letzteres stellt uns dann die Gleichgewichtskonstante für den Vorgang der Reduktion von dreiwertigem Eisen durch SO_2 zu zweiwertigem (in der Form des Oxyduloxydes) und SO_3.

Die nach der van't Hoffschen Formel berechneten Werte der Reaktionswärmen zeigen beim Ferrosulfat im Intervall von 620—635° eine merkwürdige Unstätigkeit, die auf das Auftreten einer neuen Modifikation des Fe_2O_3 zurückgeführt wurde.

Die Arbeit enthält ferner Angaben über die Darstellung von wasserfreiem Ferrosulfat, von Stickstoff aus Luft mit NH_3 über erhitztes Kupfer, über die Bestimmung von SO_2 neben SO_3 in Gasen, eine vergleichende Zusammenstellung der Gleichgewichtskonstanten für das Schwefeltrioxyd nach Bodländer und berechnet nach Knietsch, und zum Schluss einige Anwendungen dieser theoretischen Ergebnisse auf den Eisenoxydkontaktprozess.

(Eing. 20. Februar 1905.) Autoreferat.

535. Cantoni, H. et **Goguelia,** G. — *„Recherches relatives à la décomposition des carbonates alcalino-terreux par les chlorures alcalins en présence d'eau.“* Bull. Soc. Chim. (3), t. 33, p. 13—27, 1905.

Etude des réactions qui se passent au sein de l'eau quand on met en présence du carbonate de baryte et les chlorures de potassium ou de sodium, et influence de la concentration, de la température et du temps sur ces réactions.

Les résultats obtenus sont donnés sans forme de tableaux et de courbes sans aucunes considérations théoriques. C. Marie.

536. Bone, W. A. and **Stockings,** W. E. — *„The Slow Combustion of Ethane.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 693—727, 1904.

In continuing the investigation begun by Bone and Wheeler (Trans. Chem. Soc., 81, p. 536, 1902; 83, p. 1074, 1903) the authors have studied

1. the interaction of ethane and oxygen at 250°—400°, under pressures of 1,75 to 2,33 atmospheres, in borosilicate glass bulbs;
2. the oxydation of ethane in contact with a surface of porous porcelain at 400—500°, under reduced pressure, in the circulation apparatus described in one of the previous papers (loc. cit.):
3. the slow combustion of ethyl alcohol and acetaldehyde.

The main conclusions deduced from the experiments are as follows:

1. Equimolecular proportions of ethane and oxygen are the most favourable to chemical change. Ethane is oxidised much more readily than methane, other conditions being equal.
2. An insufficiency of oxygen results in no preferential combustion of hydrogen or carbon.
3. The combustion proceeds in several well-defined stages, the following having been distinguished:
   I. Oxidation to acetaldehyde and steam.
   II. Rapid oxidation of acetaldehyde to formaldehyde, carbon monoxide and steam.
   III. Oxidation of formaldehyde to carbon monoxide, carbon dioxide and steam.
4. The combustion of the hydrocarbon may be accompanied by the following secondary phenomena:
   I. The appearance of hydrogen or methane, or both, in the products, without liberation of carbon, as the result of thermal decompositions of formaldehyde and acetaldehyde vapours respectively.
   II. The appearance of small quantities of ethylene and hydrogen, from the thermal decomposition of ethane.
   III. The liberation of sufficient heat during the initial stages to cause an explosion, resulting in the decomposition of the excess of hydrocarbon, and probably of the aldehyde vapours, and the liberation of carbon and hydrogen, together with some acetylene and ethylene.
5. The absence of ethyl alcohol among the oxidation products of ethane may be explained by the fact that it is oxidised far more rapidly than is ethane under similar conditions.
6. The view taken of the mechanism of the combustion of ethane is supported by the experiments on ethyl alcohol and acetaldehyde.

E. W. Lewis.

537. Bredig, G. und **Epstein,** F. — *„Geschwindigkeit der chemischen Selbsterhitzung. (Adiabatische Reaktionskinetik.)“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42. p. 341—352, 1904.

Als „adiabatische Reaktion“ wird eine solche bezeichnet, bei welcher alle äussere Zufuhr oder Entziehung von Wärme wegfällt, und die Reaktionswärme infolgedessen lediglich zur Temperaturänderung des reagierenden Systems dient. Es fragt sich nun, nach welcher Zeit z wird bei einer solchen Reaktion eine bestimmte Temperatur T_x und zugleich damit ein bestimmter chemischer Umsatz x erreicht sein? Die Antwort lässt sich rein theoretisch geben mit Hilfe des Massengesetzes für die Reaktionsgeschwindigkeit, der Temperaturfunktion der Geschwindigkeit und der sogenannten „kalorimetrischen Gleichung“, die Reaktionswärme und spezifische Wärme des Systems verknüpft. Für eine Reaktion n-ter Ordnung lautet die Endgleichung:

$$\int_{Z_1}^{Z_2} dz = \int_{T_1}^{T_2} \left[e^{-E\left(\frac{q \cdot b}{w}\right)^{n-1}} \right] \cdot \frac{e^{\frac{A}{T_x}}}{(T_\varepsilon - T_x)^n} \cdot dT_x$$

Es sind A, T_ε, n sowie der Ausdruck in eckiger Klammer Konstanten (q = Reaktionswärme, w = spez. Wärme, T_ε = Endtemperatur, b = Anzahl Liter des reagierenden Systems). Für eine Reaktion erster Ordnung nimmt diese Gleichung folgende Form an:

$$\int dz = e^{-E} \int \frac{e^{\frac{A}{T_x}}}{(T_\varepsilon - T_x)} dT_x$$

welche auch nicht allgemein integriert werden kann, sondern nur durch Näherungsverfahren zu lösen ist.

Als Beispiel der „adiabatischen Reaktion“ haben die Verff. die Erhitzung bei der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 durch Jodionen im Weinholdschen Gefäss untersucht und bei verschiedenen Jodkaliumkonzentrationen recht gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten gefunden.

Die angeführten Formeln enthalten noch die Beschränkung, dass q, w und A während der Reaktion konstant bleiben. Auch wenn diese Voraussetzungen nicht gemacht werden, lässt sich die allgemeine Gleichung für Änderung der Temperatur mit der Zeit bei adiabatischen Reaktionen aufstellen und daraus auch die Gleichung der adiabatischen Reaktionsgeschwindigkeit ableiten. Ableitung und Endformeln müssen im Original nachgesehen werden. Koppel.

538. Darzens. — *„Sur une nouvelle méthode de synthèse des cétones saturées par la méthode de réduction catalytique.“* C. R., t. 140, p. 152—153. 1905.

L'auteur donne quelque exemples d'hydrogénation de cétones (Oxyde de mesityle — Méthylhexanone — Méthylhepténones naturelle et synthétique) et indique les conditions nécessaires pour la réaction. C. Marie.

539. Jolles, Adolf. — *„Über Katalysatoren vom physiologisch-chemischen Standpunkte.“* Österreich. Chemik. Zeitg., No. 3, 16 p., 1905.

Verf. gibt zunächst eine Übersicht über die chemischen und physikalischen Theorien zur Erklärung katalytischer Vorgänge und bespricht dann die in der Natur vorkommenden organischen Katalysatoren, insbesondere die Fermente und Enzyme. Die Bedeutung hydrolytischer und autolytischer Fermente bei physiologischen Prozessen ist bereits Gegenstand

eingehender Untersuchungen gewesen, während jene Enzyme, welche die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds hervorrufen, also den kolloidalen Metallen parallel wirken, zur Erklärung physiologischer Vorgänge noch nicht in erschöpfender Weise studiert wurden.

Gestützt auf die Tatsache, dass physikalisch-chemische Messungen auch für die Enzymwirkung die Gültigkeit exakter Gesetze nachgewiesen haben, stellte Verf. durch Messung der Fermentwirkung die in verschiedenen physiologischen Substanzen enthaltenen relativen Katalasenmengen fest. Dieses Prinzip hat sich schon früher bei Untersuchung des Katalasengehaltes von Frauenmilch und Kuhmilch bewährt (Zeitschr. für Biologie Bd. XLV). und Verf. hat es daher auf die Untersuchung von Blut angewendet und beschreibt eingehend die einschlägigen Versuche, deren Resultate geeignet erscheinen, auf den Zusammenhang zwischen dem Katalasengehalte des Blutes und den im Organismus vor sich gehenden Oxydationsvorgängen ein Licht zu werfen.

Labor. DDr. Jolles, Wien. (Eing. 1. März 1905.)

Autoreferat.

540. Rohland, P. — *„Über verkoppelte Reaktionen.“* Chemik. Ztg., 28, p. 1089, 1904.

Der Begriff der verkoppelten Reaktionen ist mit dem der freien Energie verknüpft. Eine von ihnen muss für sich allein unmöglich sein, und erst durch den Verlauf der zweiten realisiert werden können. Einer der reagierenden Stoffe ist meist in einem besonders reaktions- und umsetzungsfähigen Stadium (status nascendi); damit verbunden ist häufig eine katalytische Beschleunigung der einen der verkoppelten Reaktionen. Beispiele sind die Reduktion des Aluminiumoxydes durch Kalziumkarbid b · 3000°—4000°, die Zersetzung der unterchlorigen Säure durch Salzsäure, die Reduktion des Eisenoxyduls durch Kohlenoxyd, die Bildung des Siliziumchlorides durch Kohle und Chlor, des Siloxikons und des Zyanamidkalziums u. ff.

(Eing. 12. Febr. 1905.)

Autoreferat.

541. Bronn, J. — *„Verkoppelte Reaktionen.“* Chemiker-Zeitung, 29, p. 119 bis 120, 1905.

Anlässlich einer Veröffentlichung von P. Rohland (Chemiker-Ztg., 28, p. 1089, 1904) wird hingewiesen auf die weite Verbreitung solcher Reaktionen, von denen jede für sich unmöglich ist und erst durch den Verlauf der zweiten realisiert werden kann. Für nähere Untersuchungen eignen sich jedoch Vorgänge, die bei nicht übermässig hohen Temperaturen vor sich gehen, weit besser als solche (wie z. B. die Reduktion der Tonerde mittelst Kohle in Gegenwart von Kalk u. a.), die sich erst bei Temperaturen über 2000° abspielen, weil uns an Gefässen mangelt, in denen die Reaktionsmasse von aussen so hoch erhitzt werden könnte. Andere Erhitzungsmethoden, wie z. B. das Thermitverfahren oder Einschaltung der Reaktionsmasse als Heizwiderstand in einen elektrischen Stromkreis lassen keine sicheren Schlüsse über den Chemismus der Reaktion ziehen, da selbst der Wechselstrom auf den Molekülenbau zerrüttelnd wirkt. Als Beispiele von verkoppelten Reaktionen, die für die chemische Industrie von grosser Bedeutung waren und z. T. noch sind, und welche dabei in gewöhnlichen Öfen vor sich gehen, werden angeführt die Zersetzung der Natrium- und Calciumchloride durch Wasserdampf in Gegenwart von Tonerde, Kieselsäure und anderen Oxyden, sowie die Bildung der Aluminate und Silikate aus Natriumsulfat

und Tonerde bezw. Kieselsäure in Gegenwart von Kohlenstoff oder Schwefelnatrium:

1. $Al_2O_3 + 2NaCl + H_2O = Na_2Al_2O_4 + 2HCl$,
2. $4Al_2O_3 + 4Na_2SO_4 + 2C = 4(Al_2O_3 \cdot Na_2O) + 4SO_2 + 2CO_2$,
3. $4SiO_2 + 3Na_2SO_4 + Na_2S = 4(SiO_2 \cdot Na_2O) + 4SO_2$.

Nach der Reaktion 2 werden jetzt nicht unbedeutende Mengen Tonerde (Péniakoff) gewonnen, und die Reaktion 3 spielt eine wesentliche Rolle bei der Glasfabrikation. Die Nutzbarmachung des bei der Herstellung von Glas in enormen Mengen entweichenden SO_2 ist bis jetzt trotz der vielfach unternommenen Versuche nicht gelungen. Autoreferat.

542. **Auerbach**, F. — „*Der Zustand des Schwefelwasserstoffs in Mineralquellen.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 217—233, 1904.

Verf. ficht die Genauigkeit der dynamischen Methoden zur Bestimmung der freien und gebundenen H_2S in Mineralquellen an mit der Begründung, dass bei Anwendung dieser das Gleichgewicht in der Lösung gestört wird. Theoretisch lassen sich die Anteile von freiem und gebundenem H_2S mit Hilfe der Formeln der Aviditätslehre berechnen, wenn man in Betracht zieht, dass die Affinitätsdifferenz dieser Säuren gering ist und eine grössere Menge CO_2 das Vorhandensein von weniger gebundenem CO_2 und mehr H_2S herbeiführt.

$$k_c = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$$

wird aus der Literatur entnommen.

$$k_s = \frac{(H^\cdot) \cdot (HS')}{H_2S}$$

wird wegen widersprechender Angaben neu bestimmt (nach der üblichen Methode) zu

$$0{,}9 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{(HS)'}{H_2S} = 0{,}3 \frac{(HCO_3')}{H_2CO_3}$$

Es muss noch die Menge Gesamtkohlensäure C und Gesamtschwefelwasserstoff S bestimmt werden, ferner die Differenz der Anionenäquivalente der stärkeren Säuren über die Gesamtkationenäquivalente: d. Bezeichnet man mit c resp. s freie CO_2 und H_2S, mit c^1 und s^1 HCO_3^1 und HS^1, so lässt sich c^1 und s^1 aus folgenden Formeln berechnen:

$$c_1 + c_1 = 1$$
$$s + s_1 = S$$
$$c^1 + s^1 = d$$
$$\frac{s^1}{s} = 0{,}3 \frac{c_1}{c}$$

Die erhaltene Formel wird an einigen Beispielen geprüft und nachgewiesen, dass Borsäure als praktisch frei angesehen werden kann, ebenso TiO_2, SiO_2 neben erheblichen Mengen freier CO_2. Überhaupt findet nur, wenn viel freie CO_2 vorhanden ist, die erhaltene Formel Anwendung. Dann kann auch der Betrag an CO_3'' vernachlässigt werden. A. Geiger.

543. **Rohland**, P. — „*Über das Faulen der Tone.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 325—336, 1904.

Die Ursachen der Plastizitätserhöhung, welche bei dem Faulen der Tone erzielt wird, sind unbekannt. Auf Grund der Versuche von Seger (Tonindustrieztg., 15, 1891, 813) und ihrer weiteren Ausdehnung wurde

erkannt, dass Zusätze von Stoffen, welche H-Ionen enthalten, den Plastizitätseintritt dauernd beschleunigen, während solche mit OH'-Ionen denselben verzögern oder ganz aufheben. In quantitativer Beziehung besteht zwischen der Intensität der Wirkung der H-Ionen und ihrer Konzentration angenäherte Proportionalität. Die Eigenschaften der Kolloidalität und der Plastizität stehen mit einander in Parallelismus.

Ton- und Porzellanmassen erhalten solche Kolloidstoffe teils anorganischer, teils organischer Natur. Die eigentümliche Vereinigung dieser Stoffe im gelösten Zustande in Wasser mit der eigentlichen Tonsubstanz, dem Aluminiumsilicat, in seiner reinsten Form der Zusammensetzung

$$Al_2O_3,\ 2\,SiO_2,\ 2\,H_2O$$

entsprechend, ist als Ursache der Plastizität anzusehen; das Verhältnis der inaktiven Menge zur aktiven Masse $\frac{M}{N}$ in den Tonen drückt den Plastizitätsgrad aus. Die Zunahme des Plastizitätsgrades während der Fäulnis erklärt sich folgendermassen: Die anfangs vorhandenen Hydroxylionen der mit den Tonmassen in Berührung stehenden Lösungen werden durch Gärung der organischen Stoffe (Bakterien, Fermente) neutralisiert; es treten im Überschuss Wasserstoffionen auf, welche die Koagulation und somit den Eintritt des höchsten Plastizitätsgrades beschleunigen. Derselbe kann dadurch künstlich vermehrt werden, dass man vor dem Faulen Kolloidstoffe (Gerbsäure, Dextrin, Tonerdehydrat) hinzusetzt. Autoreferat.

Thermochemie.

544. Mills, J. E. — „*Molecular Attraction. Third Paper: Heats of vaporization calculated from the theoretically derived equation.*"

1. $$L = \mu^1 \left(\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}\right) + E$$

are compared with the heats of vaporization calculated from the thermodynamical equation,

2. $$L = \frac{T}{J}(V - v)\frac{\delta P}{\delta T}$$

and also with those calculated from an equation proposed by Mr. H. Crompton (Proc. Chem. Soc., Vol. 17, 233, 1901),

3. $$L = 2\,RT \log_\varepsilon \frac{d}{D}$$

The comparison is made at intervals of 20° C, or less, for all of the substances examined in the Second Paper over the entire range of temperature for which those substances had been measured. An exceedingly close agreement was shown to exist between equations 1 and 2, the divergence seldom being so great as one calorie. It was shown that equation 3 at low temperatures, where the vapor pressure is small, gave results invariably and usually very considerably, too large. But at higher temperatures, as the critical temperature is approached, the results are correct.

By combining equations 1 and 2 we get,

4. $$P = \frac{\delta P}{\delta T} T - \frac{31414\,\mu^1}{V v^{1/3} + V^{2/3} v^{2/3} + V^{1/3} v}$$

an equation not very suitable for calculating the pressure but accurate to within the limit of error introduced through the observations.

Comparing equation 4 with the similar equation proposed by Drs. Ramsay and Young,

$$5. \qquad P = \frac{\delta P}{\delta T} T - a$$

it was shown that at the critical temperature,

$$6. \qquad a = \frac{10471\,\mu^1}{V^{4/3}}$$

Combining equations 1 and 3 we have,

$$7. \qquad \frac{\delta P}{\delta T} = \frac{287500}{m} \frac{\log \frac{V}{v}}{V - v}$$

an equation which owing to the divergence shown by Crompton's theory is not accurate at low vapor pressures but which is very accurate at high vapor pressures. At the critical temperature equation 7 takes the form,

$$8. \qquad \frac{\delta P}{\delta T} = \frac{124860}{mV}$$

a result which was confirmed from observations by Drs. Ramsay and Young.

From equations 4 and 8 we have at the critical temperature,

$$9. \qquad P = \frac{124860\,T}{mV} - \frac{10471\,\mu^1}{V^{4/3}}$$

where the pressure, being expressed as a difference, cannot be accurately calculated.

Considering a liquid at its critical temperature to be reduced to its critical density by the action of a pressure, we have from Crompton's theory,

$$10. \qquad L = \frac{9{,}1522}{m} T \log \frac{d}{D} \text{ Cals.},$$

and considering the liquid to be reduced to its critical density from its theoretical density by the molecular attraction, we have,

$$11. \quad L = \mu^1 \left(\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}\right) + 0.0_4 31833\ P \left(\frac{1}{V} = \frac{1}{d}\right) \text{ Cals.},$$

(In these equations D represents the theoretical density and L represents the work done.) Equations 10 and 11 should give results in agreement if both theories are true. This was shown to be the case.

Considering the critical temperature as the point where the kinetic energy of the molecules was just balanced by the molecular forces the equation,

$$12. \qquad \frac{m \mu^1 \sqrt[3]{d}}{T} = \text{constant},$$

was deduced. The equation was tested and gave a very satisfactory constant for the non-associated substances examined.

The variation of the latent heat of vaporization with the temperature was discussed.

(In the above equations, L represents heat of vaporization, E_1 represents the energy spent in overcoming external pressure, μ^1 is the constant obtained in the equation

$$\frac{L - E_1}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}} = \text{constant},$$

T represents temperature, v and V the volume of liquid and vapor re-

spectively, d and D the density of liquid and vapor, T and R the usual constants so designated, and m is the molecular weight.)

(Eing. 6. Februar 1905.) Author.

545. Girau, H. — *„Sur la combustion du soufre dans la bombe calorimétrique.“* C. R., t. 139, p. 1219—1221, 1904.

On constate que la chaleur de formation de SO_3 croît avec la pression. La variation est représentée par les valeurs suivantes:

Pressions	Chaleurs de formation de SO_3
atm.	cal.
2,5	70,43
5	71,60
10	72,19
15	74,45
20	75,52
25	77,88
30	78,41
35	80,26
40	80,88
45	81,13

Par extrapolation à la température ordinaire on arrive à la valeur + 69,80 cal. C. Marie.

Elektrochemie.

546. Bausenwein, E. G. — *„Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur.“* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIa, Bd. 113, p. 663—678. 1904.

Mittelst einer äusserst sinnreich konstruierten Apparatenkombination, wegen deren Einzelheiten auf die Originalabhandlung verwiesen sei, misst der Verf. die thermoelektrische Kraft und den Peltiereffekt der Kombinationen Te-Cu und Te-Ag.

Als wichtigstes Resultat ergab sich, dass der Peltiereffekt bei der Temperatur sein Zeichen umkehrt, wo die Änderung der thermoelektrischen Kraft mit der Temperatur

$$\frac{dE}{dT} = 0$$

wird.

Die Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur folgt anfangs im positiven Teil einer parabolischen Kurve, um nach dem Inflexionspunkt bedeutend stärker und stetig zu steigen. Bei ca. 750° treten Anomalien auf, die Verf. auf eine Umwandlung des Eisens bei dieser Temperatur zurückführt. R. Kremann.

547. Pécheux, H. — *„Sur la thermo-électricité des alliages d'aluminium.“* C. R., t. 139, p. 1202—1204, 1904.

Détermination de la thermo-électricité par rapport au cuivre des alliages de l'aluminium avec l'étain, le plomb, le magnésium, l'antimoine, le zinc et le bismuth.

Les alliages $ZnAl_6$ et $ZnAl_{10}$ ont le plus grand pouvoir thermo-électrique: 174,12 et 181,68 millivolts; la soudure froide était a 17,50° et la soudure chaude à 100°. C. Marie.

548. **Krüger,** M. — *„Die Elektrochemie im Jahre 1904.“* Elektrochem. ZS., 11, p. 234—238, 1905.

Fortsetzung der Übersicht über die Fortschritte der theoretischen Elektrochemie im Jahre 1904. E. Abel.

549. **Malfitano,** G. — *„Sur la conductibilité électrique des solutions colloïdales.“* C. R., t. 139, p. 1221—1223, 1904.

On sépare les micelles du liquide qui les baigne en filtrant les solutions colloïdales à travers une membrane en collodion. On mesure la conductibilité du liquide avant et après filtration. L'expérience montre que la conductibilité n'est pas sensiblement augmentée par la concentration des micelles; leur charge électrique paraît donc sinon nulle du moins extrêmement faible. C. Marie.

550. **Steele,** B. D. — *„The Halogen Hydrides as Conducting Solvents. Part III. The Transport Numbers.“* Preliminary Notice, Proc. Roy. Soc., 74, p. 320, 1905.

This is a continuation of a previous investigation (Proc. Roy. Soc., 73, p. 450). The transport numbers of ethyl ether, acetone, methyl hexyl ketone and triethylammonium bromide dissolved in liquid hydrogen bromide were measured by the method of Hittorf at — 81° C. As a preliminary, the validity of Faraday's law in these solutions was tested and found to hold good.

A table is given showing the cation transport numbers at particular concentrations; these increase with increasing concentration.

F. S. Spiers.

551. **Steele,** B. D., **M'Intosh,** D. and **Archibald,** E. H. — *„The Halogen Hydrides as Conducting Solvents. Part IV.“* Preliminary Notice. Proc. Roy. Soc., 74, p. 321—322, 1905.

A continuation of the previous research. Conducting solutions in which these hydrides are the solvents are strikingly abnormal showing a great diminution of molecular conductivity (μ) with dilution, instead of the slow increase demanded by the dissociation theory.

The results are explained by the assumption of combination between solvent and solute and dissociation of the resulting compound. It can be shown that if $\varkappa$ is the specific conductivity of such a solution and v the reciprocal of the concentration then

$$\varkappa\, v^2 = \alpha\, \varkappa = \varkappa^1$$

if α, the coefficient of ionisation varies slightly over a given range. The relation is shown to hold good. F. S. Spiers.

552. **Wilderman,** M. — *„On Galvanic Cells produced by the action of Light.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 369—378, 1905.

This is a preliminary communication, giving the results of a comprehensive quantitative study, from the point of view of the chemical dynamics of heterogeneous systems, of this wide and varied class of galvanic cells, the phenomena observed being carefully analysed and interfering reactions eliminated. The thermodynamical study of light cells is based in the fact that the chemical potential of a substance is greater in light than in dark.

The author's conclusions may be summarised as follows:

1. The total E. M. F. produced by light consists of two parts. The one caused by an increase of chemical potential and solution

pressure produced by the light, and the other being a thermo-E. M. F. Both are proportional to the intensity of light and give currents in the same direction. The author thus generalises: Each kind of equilibrium between two states of matter is, at constant volume, on exposure to light, shifted in the direction accompanied by greater absorption of light.

2. The reversals of current observed by Becquerel and Minchin. (and ascribed by them to surface phenomena) were due to polarisation.
3. The law governing the induction period in constant reversible cells is

$$\frac{d\pi}{d\tau} = c\,(\pi_0{}^1 - \pi)\,(\pi - \pi_0 + k)$$

where π_0 is the initial E. M. F. of the system in the dark, $\pi_0{}^1$ the maximum E. M. F. in light, and π the E. M. F. at time τ, and c and k constants. This also gives the fundamental law of photography. The corresponding equation for the deduction period is

$$-\frac{d\pi}{d\tau} = -\,c^1\,(\pi_0 - \pi)\,(\pi - \pi_0{}^1 + k^1).$$

4. In constant cells reversible in respect of the cation (e. g. Ag in light — $AgNO_3$ solution in light — $AgNO_3$ solution in dark — Ag in dark), the result of the process consists.
   a) In one gramme-atom of the cation ot a higher chemical potential passing from electrode in light to solution in light.
   b) Thence passing to solution in dark, these transformed into cations of a lower chemical potential, passing a deduction period.
   c) Finally passing from solution in dark to electrode in dark at the lower chemical potential.

   The E. M. F. of the combination is shown to be as follows

$$\Sigma E = E_a + E_b - E_c = 0{,}860\,T\left(\log\frac{P_l}{P_d} - \frac{2\,v}{u+v}\log\frac{p_l}{p_d}\right)10^{-4}\ \text{volt.}$$

   P and p being the solution pressures of the plates and osmotic pressures of the cations respectively, in light and dark.

5. Similarly, in constant cells reversible in respect of the anion (e. g. Ag · BrAg in light — KBr solution in light — KBr solution in dark — Ag · BrAg in dark), the E. M. F. of the combination is shown to be

$$\Sigma E = E_a + E_b - E_c = 0{,}860\,T\left(-\log\frac{P_l}{P_d} + \frac{2\,u}{u+v}\log\frac{p_l}{P_d}\right)10^{-4}\ \text{volt.}$$

   In both cases the E. M. F. is independent of concentration.

6. The author finally discusses the theory of thermogalvanic cells. The E. M. F. of such a combination consists of the P. D. between one of the plates and the solution at T′, the P. D. between the same plate and solution at T″, and the P. D. between the solutions at different temperatures. Equations for each of these components are given and the author thus concludes.
   a) The thermogalvanic E. M. F. is directly proportional to the difference of temperature of the two places of contact of the plates with the liquid.

b) The solution pressures of the electrodes follows a law similar to Clausius' law of evaporation.
c) The law of Gibbs and Helmholtz holds good for each of the two potentials separately.

7. The E. M. F. observed in the dark is due to the formation of „gas batteries“ caused by adhesion of gases in different concentrations. F. S. Spiers.

Photochemie einschl. Photographie.

553. **Villard,** P. — „*Sur les actions chimiques de la lumière.*“ C. R. d. Séances de la Soc. de Phys., 2 Dec.

L'auteur a repris l'expérience d'Ed. Becquerel sur les rayons continuateurs et a reconnu:

1. que le phénomène est assez intense pour donner un effet très marqué sur un papier sensible (au chlorure et azotate d'argent) ayant subi une exposition préalable d'un quart de seconde à la lumière du ciel, et qu'on peut ainsi développer un positif par la lumière jaune après une dizaine de secondes d'exposition sous un cliché (cette continuation doit être faite sous des verres jaunes et verts en plein soleil);
2. que l'effet continuateur est absolument subordonné à la présence d'un composé soluble d'argent (azotate d'argent dans le cas des papiers sensibles pour positifs par noircissement direct). Ce qui se produit est un véritable développement, comparable à l'ancien développement à l'acide gallique et azotate d'argent. (Toutefois l'acide gallique permet de révéler une image après fixage, ce que ne fait pas la lumière jaune.) D'ailleurs, la lumière jaune accélère le développement à l'acide gallique et azotate d'argent, ou au chlorure d'or pur. (Ce dernier agirait, mais lentement, à l'obscurité.)

Une plaque au chlorure ou bromure d'argent impressionnée fortement, puis traitée par l'azotate d'argent et la lumière jaune, se développe aussi par effet continuateur, plus rapidement que les papiers, parce qu'on opère dans un liquide: mais l'image est peu intense et cette intensité paraît dépendre uniquement du grain de l'émulsion. Les meilleures plaques pour cette expérience sont les plaques presque transparentes dites pour tons chauds.

L'effet continuateur est très intense dans le vert et le jaune moyen; il cesse un peu au delà de D dans l'orangé. Dans le rouge apparaît un autre phénomène plus général, celui de la destruction de l'image, destruction entrevue par Ed. Becquerel (renversement de la raie A). Il résulte de là que, pour avoir un bon développement de positif par continuation, il faut employer des verres jaunes et verts (le verre vert arrête, outre le rouge, la bande de violet que laissent souvent passer les verres jaunes). Si l'on essaie de faire la continuation sous des verres jaune et rouge clair, les demi-teintes de l'épreuve sont en partie détruites.

Si l'on traite par un révélateur les papiers sensibles soumis à la continuation, on constate les effets suivants:

1. Avec des révélateurs physiques, tels que l'acide gallique et l'azotate d'argent, le révélateur a prise sur l'image de continuation (il aurait prise sur une image fixée) et celle-ci prend une avance

considérable sur une image témoin non continuée. Cependant, cette dernière finit par la rattraper, l'image qui se forme fournissant autant de points d'attraction pour l'argent en voie de réduction dans le bain.

2. Avec les révélateurs sans argent (hydroquinone, pyrocatéchine, etc.), l'image non continuée se développe au moins aussi vite que l'autre, et cette dernière n'a d'autre avance que celle qui résulte de la présence d'une image inerte, autrement dit le révélateur n'a prise que sur l'image latente. Or, celle-ci a été en partie détruite par la lumière jaune ou orangée. On peut facilement obtenir que l'image continuée soit, après développement, plus faible que l'autre: il suffit que la pose soit courte et la continuation par suite peu intense.

Avec les plaques au gélatinobromure ou gélatinochlorure d'argent, l'effet destructeur subsiste seul, et l'analogie avec ce qui se passe pour les rayons X est complète. Pour le chlorure d'argent, la destruction commence vers D et se prolonge bien au delà de A, jusque vers $\lambda = 900$.

Après destruction, la plaque a recouvré presque intégralement sa sensibilité.

Dans le cas du bromure d'argent, la destruction, d'ailleurs assez rapide (1 à 2 heures de pose dans un spectroscope à 2 prismes; fente de 1 mm, 5; lampe Nernst de 60 bougies), commence seulement vers A et se prolonge dans l'infra-rouge comme pour le chlorure. La limite infra-rouge paraît être la même que pour les plaques traitées par les rayons X.

Le phénomène de la destruction de l'image se produit aussi avec les papiers pour noircissement direct (chlorure et azotate d'argent); il est assez intense pour faire disparaître une image visible; ses limites sont les mêmes que pour les plaques au gélatinochlorure; mais, si l'on fait agir un mélange de rayons jaunes et orangés, on aura à la fois destruction de l'image latente et même disparition des demi-teintes d'une épreuve, et en même temps continuation des parties le plus impressionnées. La destruction de l'image latente peut alors se constater avec un révélateur alcalin.

L'expression de rayons chimiques ne devrait donc pas être réservée aux seuls rayons bleus et violets: tous les rayons du spectre sont chimiques, révélateurs ou destructeurs; les rayons bleus et violets sont, au contraire, à peu près seuls capables de produire l'excitation particulière qui s'appelle l'image latente, cette dernière bien différente d'une image visible faible comme le montre l'action des divers révélateurs, comme le prouvent également d'autres expériences qui feront peut-être l'objet d'une communication ultérieure. C. Chéneveau.

554. Schaum, K. — „*Über die Definition des Wirkungsgrades einer Lichtquelle und über das minimale Lichtäquivalent.*" ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 389—399, 1904.

Verf. befürwortet eine einheitliche Definition der auf den Energieumsatz in Lichtquellen bezüglichen energetischen Grössen und diskutiert die von Robert von Helmholtz, W. Wedding u. a. ermittelten Zahlen für den Nutzeffekt, das Lichtäquivalent etc. verschiedener Lampen. Nach einer Bemerkung über die Ermittelung der Gesamthelligkeit eines schwarzen Körpers nach der Wien-Planckschen Formel unter Zugrundelegung der spektralen Helligkeitsfaktoren berechnet Verf. das Lichtäquivalent der

Sonnenstrahlung und findet daraus die Beleuchtungsstärke des Sonnenlichtes unter günstigsten Bedingungen zu ca. 216 000 Lux, was einer Sonnentemperatur von ca. 7000° abs. entsprechen würde.

Marburg, Universität. (Eing. 17. Februar 1905.)

Autoreferat.

555. **Schaum**, K. — *„Die photographische Wirksamkeit von Metallen und photechischen Stoffen.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 427 bis 432. 1905.

Verf. gibt einen historischen Überblick und kritisiert die zur Erklärung der Wirksamkeit von Metallen aufgestellten Theorien: Radioaktivitätstheorie (Crookes, Bogolawjenski); elektrolytische Theorie (Streintz); chemische Theorien (Wasserstoffentwickelung, B. v. Lengyel; Wasserstoffperoxydbildung, Russell); Verdampfungstheorie (R. Colson). Bei der Besprechung der Versuche von J. Blaas und P. Cermak über „Photechie“ (Wirkung belichteter Stoffe) wird auf ältere Versuche von Niepce, Thenard u. a. hingewiesen.

Marburg, Universität. Autoreferat

556. **Lumière**, A. u. L. und **Seyewetz**, A. — *„Über die entwickelnden Eigenschaften des reinen Natriumhydrosulfits und einiger organischer Hydrosulfite.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 422—427, 1905. Deutsche Photogr. Ztg., 29, p. 57—60, 1905.

Natriumhydrosulfit (Badische Anilin- und Sodafabrik) ist in wässeriger Lösung bei Zusatz von Bisulfit und Bromkalium ein energischer Entwickler, kann aber wegen des stechenden Geruches der Lösungen in der Praxis nicht verwendet werden. Die Verff. stellten die Hydrosulfite des Diamidophenols, Diamidoresorzins, Triamidophenols und Paraphenylendiamins her; in Sulfitlösung zeigen sie kräftiges Entwickelungsvermögen, geben aber selbst bei Gegenwart von Bromid starke Schleier. K. Schaum.

557. **Mees**, C. E. K. und **Sheppard**, S. E. — *„Über Apparate zu sensitometrischen Untersuchungen, mit einer geschichtlichen Zusammenfassung.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 303—336, 1904.

Die Verff. beschreiben eine neue Maschine zum Giessen kleiner Versuchsplatten, ferner einen Sensitometer mit geschlossenem Schutzkasten zum Fernhalten von fremdem resp. reflektiertem Licht, sowie eine Normalazetylenlampe. Um die durch Temperaturschwankungen bei der Hervorrufung verursachten Fehlerquellen auszuschalten, entwickeln die Verff. in einem Thermostaten, dessen Einrichtung und Aufstellung eingehend beschrieben wird. Es folgt sodann eine kritische Besprechung der für Dichtebestimmungen an photographischen Schichten in Betracht kommenden Photometer.

Am Schluss ist eine sehr ausführliche Literaturzusammenstellung über Giessmaschinen, Sensitometer, konstante Lichtquellen, Photometer und Verwandtes gegeben.

Zahlreiche Abbildungen unterstützen die Beschreibung der von den Verff. konstruierten resp. benutzten Apparate. K. Schaum.

558. **Englisch**, E. — *„Die zweite Umkehrung des photographischen Bildes.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 375—389, 1904.

Die von Janssen entdeckte zweite Umkehrung des photographischen Bildes hat seit den 1880 von diesem Forscher publizierten Beobachtungen keine weitere eingehende Untersuchung erfahren. Verf. findet, dass dieses

Phänomen mit grosser Leichtigkeit auftritt, wenn man ein kleines Sonnenbild aufnimmt; die zweite Umkehrung scheint an keine Minimalexposition gebunden zu sein, vielmehr tritt sie auf, sobald der Intensitätsfaktor genügend gross ist. Die zahlreichen Beobachtungen über das Verhalten des zweimal umgekehrten Bildes beim Entwickeln etc. werden durch zehn Photogramme illustriert. K. Schaum.

Chemie.

559. **Henri,** V. et **Mayer,** A. — „*Sur la composition des granules colloïdaux.*" C. R., t. 139, p. 974—976, 1904.

L'étude d'une solution colloïdale (ferrocyanure de cuivre) montre que les données analytiques expérimentales sont susceptibles d'une interprétation autre que celle de Duclaux (Thèse de doctorat, 1904) qui conclut à l'existence de composés chimiques de composition variable. On doit considérer que cette variation de composition est un cas particulier des phénomènes d'adsorption; les granules peuvent être considérer comme formés par du ferrocyanure de cuivre qui a adsorbé une certaine quantité de ferrocyanure de potassium. C. Marie.

560. **Melikoff,** P. und **Kasanetzky,** P. — „*Über die Konstitution der Fluorvanadinverbindungen.*" ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 41, p. 442 bis 447, 1904.

Die Verbindungen $VO_2F \cdot 2KF$ und $VO_2F \cdot 3NH_4F$ betrachten die Verff. nicht als Doppelsalze des Vanadinoxyfluorides, sondern als fluorierte Salze der Vanadinsäure und zwar erteilen sie ihnen die folgende Konstitution:

K—O—V—F
K—O—V=F_2

NH_4—O—V—F—FNH_4
NH_4—O—V=F_2

Durch sehr oft wiederholte Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd gelingt es nämlich, aus der Ammonverbindung alles Fluor zu entfernen, wobei eine Verbindung

NH_4—O—O—V—O
NH_4—O—V—O
O
NH_4—O—O—V—O
HO/V—O

entsteht, deren Bildung aus Doppelfluoriden sich nicht erklären liesse.
Koppel.

561. **Bonsdorff,** W. — „*Beiträge zur Kenntnis der komplexen Ammoniakhydroxyde des Kupfers, Nickels, Kadmiums, Zinks und Silbers.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 132—192, 1904.

Die bisher nur wenig untersuchten Lösungen der freien Metallammoniakhydroxyde sind mit den physikalisch-chemischen Methoden studiert worden, wobei hauptsächlich Potentialmessungen, Leitfähigkeits- und Löslichkeitsbestimmungen sowie Messungen von Hydroxylkonzentrationen (nach Koelichen) verwendet wurden. Die Ergebnisse der sehr umfangreichen, mit vielen Tabellen und Zeichnungen ausgestatteten Arbeit fasst der Verf. folgendermassen zusammen: „Durch Potentialmessungen nach der Methode von Bodländer wurde gefunden, dass das komplexe Kation des Kadmiumammoniakhydroxydes nach der Formel $Cd_m(NH_3)_{4m}$ zusammengesetzt ist;

durch ähnliche Messungen ergab sich für das Kation des Zinkammoniakhydroxydes die Formel $Zn_m(NH_3)_{3m}$. Beim Kupfer und Nickel konnten keine konstanten Potentiale erreicht werden.

Die Leitfähigkeitsmessungen von $Cu(OH)_2$ in NH_3 ergeben, dass bei kleineren NH_3-Konzentrationen eine oder mehrere schwächere Kupferammoniakbasen in der Lösung vorhanden sind. Ein Vergleich der Leitfähigkeitskurven von $Cu(OH)_2 + NH_3$ mit den entsprechenden Kurven von $Ba(OH)_2 + NH_3$ deuten an, dass von 3—4 norm. NH_3 ab eine stärkere Kupferammoniakbase in der Lösung vorherrscht. Wahrscheinlich ist die Zahl der gebundenen NH_3-Molekeln bei der stärkeren Base grösser als bei den schwächeren und zwar gibt ein Vergleich der Kupferhydroxyd-Ammoniaklösungen mit den entsprechenden Lösungen von Kupfersulfat Anlass anzunehmen, dass die Zahl der gebundenen NH_3-Molekeln in der stärkeren Base 4 ist.

Die Leitfähigkeitsmessungen von Nickel-, Kadmiumhydroxyd und Silberoxyd in Ammoniak zeigen, dass sie mit NH_3 starke Basen bilden.

Aus den Leitfähigkeitszahlen von Zinkhydroxyd in NH_3 ist zu schliessen, dass $Zn(OH)_2$ im Gegensatz zum Kadmium sehr schwache Ammoniakbasen bildet.

Die Messungen der Hydroxylionenkonzentration nach der Methode von Koelichen bestätigen das Resultat der Leitfähigkeitsmessungen, dass bei kleinen NH_3-Konzentrationen schwächere Kupferammoniakbasen als bei grösserem NH_3-Gehalt in der Lösung vorhanden sind. Auch bestätigt die kleine OH-Ionenkonzentration beim $Zn(OH)_2$ die gefundenen kleinen Leitfähigkeitswerte.

Die Löslichkeitsversuche von Kupfer-, Nickel-, Kadmium- und Zinkhydroxyd in NH_3 zeigen, dass die genannten Hydroxyde sehr leicht Veränderungen erleiden, weshalb es sehr schwer ist, definierbare Modifikationen zu bekommen. Doch gelang es, beim Kupfer-, Nickel- und Kadmiumhydroxyd solche zu erhalten. Die aus diesen Löslichkeitszahlen berechneten Konstanten zeigen, dass bei relativ kleinem NH_3-Überschuss jedes Atom Kupfer $2NH_3$ bindet, während ein Atom Kadmium oder Nickel je $4NH_3$ zur Komplexbildung aufnimmt. Demnach sind also die komplexen Kupferammoniakbasen bei kleinem Überschuss von NH_3 nach der Formel

$$Cu_m(NH_3)_{2m}(OH)_{2m}$$

zusammengesetzt, während den Nickel- und Kadmiumammoniakbasen bei allen NH_3-Konzentrationen die Formeln

$$Ni_m(NH_3)_{4m}(OH)_{2m} \text{ resp. } Cd_m(NH_3)_{4m}(OH)_{2m}$$

zukommen." Koppel.

562. **Rosenheim**, A. und **Davidsohn**, I. — *„Über die Bildung von Komplexsalzen bei Thiosäuren. Die thioglykolsauren Salze."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 231—248, 1904.

Zur Prüfung der Frage, ob durch Eintritt einer SH-Gruppe für OH der komplexbildende Charakter einer Säure verstärkt wird, erwies sich die Thioglykolsäure ($HSCH_2 \cdot COOH$) sehr geeignet. Es wurden dargestellt die Salze dieser Säure mit Na, NH_4, Mg, Mn, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, Ag, Bi, Sb und As. Sieht man ab von den vier zuerst genannten Metallen und Nickel, so zeigt sich, dass alle übrigen Metalle mit Thioglykolsäure stark komplexe Verbindungen bilden, in denen komplexe Metallthioglykolsäuren anzunehmen sind, die leicht in Alkali- und Erdalkalisalze übergeführt werden können. Von den Salzen der komplexen Metallthioglykolsäuren

wurden meist mehrere dargestellt. Besonders stark tritt die Komplexbildung beim Zink, Kobalt und Silber hervor. In jedem Falle ist bei der Thioglykolsäure die Komplexbildung erheblich stärker ausgeprägt als bei der Thioschwefelsäure, wie der Vergleich mit Thiosulfaten und auch Messungen von Eulers an Konzentrationsketten ergaben. Die Zerfallskonstanten des Kadmium- und bleithioglykolsauren Natriums sind mindestens eine Million mal kleiner als die der entsprechenden Thiosulfate.

Bezüglich der vielen neu beschriebenen Verbindungen sei auf das Original verwiesen. Koppel.

563. Winter, H. — *„Über gelbes und rotes Arsentrisulfid. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kolloide.“* ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 43, p. 228 bis 235, 1905.

Gelegentlich der Versuche über den Einfluss, welchen Ammonsalze auf die Ausfällung von Arsentrisulfid aus der kolloidalen Lösung ausüben, wurde der Befund gemacht, dass beim Ausfrieren von Arsentrisulfidlösungen die rote Modifikation dieses Körpers erhalten wird. Bei der Substanz sind zwar Kristallformen nicht wahrzunehmen, doch ist sie, wie die Ätzfiguren zeigen, der Kristallisation fähig. Eine bequeme Darstellungsmethode des roten Arsentrisulfids bietet das Eindampfen kolloidaler Lösungen auf dem Wasserbade. Auch beim Trocknen von koaguliertem, gelben Arsentrisulfid, das aus der kolloidalen Lösung mittelst gewisser Elektrolyte, wie Salzsäure, gewonnen wird, bei 100° C. geht das Koagulum in rote, glasige Massen über, während Arsentrisulfid, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung von Arsentrioxyd dargestellt wird, beim Trocknen gelb bleibt. Die beim Einleiten von H_2S in As_2O_3-Lösungen in kleinen Mengen neben der gelbroten Lösung entstehenden goldgelben Blättchen von As_2S_3 behalten beim Trocknen ebenfalls ihre gelbe Farbe. Es ist in der kolloidalen Lösung also augenscheinlich schon das rote Arsentrisulfid enthalten, das nun durch Ausfrieren oder durch Verdampfen der Lösung in fester Form erhalten wird. Die kolloidale Lösung bezieht sich daher nicht auf das gelbe, sondern auf das rote Arsentrisulfid, das eine andere Form des gelben darstellt.

Berlin, Chem. Laboratorium der Bergakademie. (Eing. 19. Februar 1905.) Autoreferat.

564. Stock, A. und **Siebert**, W. — *„Zur Darstellung des gelben Arsens.“* Chem. Ber., Bd. 37, p. 4572—4575, 1904.

Die Verff. teilen mit, dass es gelingt, geringe Mengen von schwarzem Arsen quantitativ in gelbes Arsen zu verwandeln, indem eine kleine Portion schwarzen Arsens im Vakuum durch elektrische Heizung auf 425—450° verdampft wird. Das birnenförmige Gefäss steht in flüssiger Luft und schlägt sich dann der Arsendampf in den oberen Teilen der Birne als instabile gelbe Form nieder. R. Kremann.

565. Hauser, Enrique. — *„Investigación y determinación de pequeñas cantidades de azufre en presencia de grandes cantidades de hierro.“* (Über den Nachweis und die Bestimmung kleiner Mengen von Schwefel bei Anwesenheit von viel Eisen.) An. de la Soc. esp. de fís. y quim., t. II, p. 212, Madrid, 1904.

Da die Fällung geringer Schwefelsäuremengen durch die Anwesenheit grosser Mengen von Ferrichlorid gestört wird, empfiehlt der Verf., vor der Fällung das Ferrisalz mit Hilfe von Zink und Salzsäure zu Ferrosalz zu reduzieren. Werner Mecklenburg.

566. Naumann, A. — *„Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen."* Chem. Ber., Bd. 37, p. 4609—4616, 1904.

Der Verf. teilt die Löslichkeit einer Reihe von Salzen in Pyridin mit und berichtet über den Verlauf der Reaktionen des Quecksilberchlorids, Kupferchlorids, Silbernitrats und Silbersulfats in diesem Lösungsmittel. Bemerkenswert ist, dass der Verlauf der Reaktionen in Pyridin, der dem Verlauf derselben Reaktionen in Wasser entgegengesetzt ist, selbst durch bedeutenden Wasserzusatz in seiner Richtung nicht geändert wird.

R. Kremann.

567. Böeseken, J. — *„Die Friedel-Craftssche Reaktion."* Versl. Kon. Ac. van Wet., Amsterdam, 1904/05, 13, p. 468—471.

Die katalytischen Wirkungen des Aluminiumchlorids werden klassifiziert; je nachdem das $AlCl_3$ sich wohl oder nicht mit den Komponenten des Reaktionsgemisches verbindet zu einer mehr oder weniger stabilen Verbindung, ist der Vorgang ein anderer, und sind andere Quantitäten $AlCl_3$ für die Reaktion erforderlich. Die Untersuchung wird ausgedehnt.

Assen. Tijmstra.

Bücherbesprechungen.

568. Abraham, Henri. — *„Recueil d'expériences élémentaires de physique publié avec la collaboration de nombreux physiciens."* 1 vol. in 8 de 454 p. Paris, 1904, Gauthier-Villars, Editeur. Prix Broché 6,25 f., Cartonné 7,50 f.

Cette seconde partie contient les expériences relatives à l'acoustique, l'optique, l'Electricité et le magnétisme: nous ne pouvons pour ce second volume que répéter ce que nous disions dans notre analyse du premier volume (Phys.-chem. Centralbl., Vol. I, p. 662) et constater l'utilité d'une semblable publication. De plus les matières traitées, surtout le chapitre sur l'Electricité et le magnétisme présentent un interêt particulier pour les physico-chimistes en leur indiquant une quantité considérable de montages simples permettant de suppléer au moins dans une certaine mesure à l'absence d'appareils perfectionnés.

C. Marie.

569. Mellor, J. W. — *„Chemical Statics and Dynamics, including the Theories of Chemical Change, Catalysis and Explosions."* B. Sc. (Vict.), Longmans, Green & Co., London, 1904, pp. XIV + 528. Price 7/6 net.

The mathematical chemist is a much rarer type than the mathematical physicist and it would be difficult to find a better-equipped writer for a book on Chemical Statics and Dynamics than the author of Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics. The volume which Dr. Mellor has contributed to the series of Text-Books of Physical Chemistry is in many ways a remarkable volume. The references to the original literature, which on some pages occupy as much space as the text, are alone sufficient to make the book a valuable work of reference.

The book begins with a somewhat prolonged explanation of the such simple mathematical conceptions as those of „average" and „instantaneous" velocities, but this attempt to conciliate the neophyte is wisely abandoned in the following chapters and ample use is there made of the methods of the differential and integral calculus. The earlier chapters contain an account of the different types of interactions in homogeneous and hetero-

genous systems, and of the phenomena of equilibrium and dissociation, both in the case of electrolytes and of non-electrolytes. The velocity equations are given for different types of interactions, both with and without side-reactions. Those who have occasion to use these equations will be grateful to Dr. Mellor for supplying so complete a series of solutions, but the average reader will be well content to skim lightly through this part of the work.

As Dr. Mellor is careful to point out, conclusions based only on the study of chemical velocities are often very misleading, and such a study usually supplies but little information of the real mechanism of the action. Thus because a change follows the course of a „monomolecular reaction" it by no means follows that only single molecules are concerned in the change and indeed the experimental facts, some of which are quoted in the chapter on catalysis, indicate clearly enough that a true „monomolecular" reaction is probably unknown in chemistry.

The later chapters, dealing with special subjects such as catalysis, fermentation and explosions, present more opportunities for arousing the interest of the general reader. The chapter on catalysis, which extends over more than a hundred pages, contains a very complete review of the subject, but the very completeness of the chapter which makes it so valuable for purposes of reference, many possibly render it somewhat tedious to the reader who wishes for a general account of the phenomena rather than a summary of all that has been written on the subject.

The book appears to be singularly free from errors. In the footnote on p. 351 an inaccurate account is given of R. Schiff's work on ethylacetoacetate. This author showed that the product obtained by the action of benzylideneaniline (not benzaldehyde) on ethylacetoacetate varied according as sodium ethoxide or pyridine was used as catalyst, thus affording another illustration of the phenomena described on p. 325. But this result was attributed by Schiff to a complete displacement by the catalyst of the equilibrium between the ketonic and enolic forms of the ester. Schiff's theory was disproved soon afterwards by Schaum, and the subsequent investigation of optically active bodies has completely confirmed Schaum's contention that the equilibrium is not affected by the presence of a trace of catalyst. On p. 32 „the concentration of one molecule" can hardly be regarded as an accurate form of expression and on p. 48—49 the word „data" is used with a verb of singular number. An ambiguous sentence containing a superfluous preposition appears on p. 351, lines 17—19.

Dr. Mellor has succeded in producing a very valuable work of reference, and his book will be constantly consulted by those who are engaged in original work in the subjects with which he deals. But the student who has not begun to specialise to this extent would derive more benefit from a less complete compilation, in which the broader aspects of the phenomena, rather than a multiplicity of detailed cases, were described.

T. M. Lowry.

570. „*Annuaire pour l'an 1905, publié par le bureau des longitudes.*" 1 vol. de 670 p. accompagné d'une notice de M. P. Hatt, „L'explication élementaire des marées". Paris, Gauthier-Villars, Editeur. Prix 1,50 f.

Ce petit volume contient comme à l'ordinaire une foule de renseignements numériques et de tables. Il sera complété en 1906 par des tableaux de données physiques et chimiques. C. Marie.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. Mai 1905. No. 10.

Physik.

571. **Righi, A.** — *„Sulla radioattività dei metalli usuali.“* (Über die Radioaktivität der gewöhnlichen Metalle.) Nuovo Cimento, 9. Serie 5, Jan. 1905, p. 53—64.

Es wird die Radioaktivität der folgenden Metalle in einer Kohlendioxydathmosphäre untersucht:

Al, Sb, Ag, Bi, Cd, Fe, Ni, Pb, Cu, Sn, Zn.

Aus den erhaltenen Resultaten ergibt es sich, dass die Metalle zweifellos eine ionisierende Wirkung ausüben; in bedeutender Weise Bi und Pb. Die anfangs stärkere Wirkung des Bleis wird nach und nach schwächer und der maximale Effekt kann nur wieder erreicht werden, wenn die Oberfläche des Metalles mit Schmiergelpapier abgerieben wird. Eine sichere Verstärkung der Ionisierung mit der Zeit konnte niemals beobachtet werden. Dies scheint zu zeigen, dass die Metalle keine Emanation erzeugen, sondern strahlend wirken.

Bologna, Phys. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

572. **Gockel, A.** — *„Radioaktive Emanation im Quellgas von Tarasp (Engadin).“* Chemiker-Ztg., XXIX, p. 308, 1905.

Die elektrische Leitfähigkeit der aus den Tarasper Quellen ausströmenden Kohlensäure wurde an Ort und Stelle selbst mit Hilfe der von Elster und Geitel angegebenen Anordnung bestimmt. Die Leitfähigkeit des unter einer Glasglocke angesammelten Gases war 5—6mal stärker als die der atmosphärischen Luft, sank aber schon nach einigen Stunden auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Der Gehalt des Wassers selbst an radioaktiver Emanation war, wie eine Untersuchung im Laboratorium zeigte, nicht sehr erheblich. Der grösste Teil der Emanation entweicht also mit dem Quellgas. Zu demselben Resultate führte schon früher die Untersuchung des Wassers von Baden in der Schweiz. Autoreferat.

573. **Vicentini, G.** — *„Ulteriore studio su materiali radioattivi.“* (Weiteres Studium über radioaktive Materialien.) Atti R. Ist. Veneto, 64, II, p. 535—547, 1904.

Zum ausgedehnteren Studium der radioaktiven Produkte der Euganeischen Thermalquellen modifiziert der Verf. in zweierlei Weise die Elster und Geitelschen Apparate (siehe die Originalabhandlung). Mit beiden neuen Vorrichtungen untersucht er zunächst die durch das Fango von Montegrotto erzeugte Zerstreuung in Beziehung zu dem Gewicht des Fango und zu der Dichte der Schicht. Die Zerstreuung steigt rasch aber nicht proportional mit dem Gewicht, von 450 g ab wird sie konstant; einen grossen Einfluss übt die Dichte der Schicht. Die von 350 g Fango ausgehende Emanation wird auch mit der vom Verf. modifizierten Elster und Geitelschen Glockenvorrichtung (das Elektroskop bleibt ausserhalb der Glocke) untersucht. Die erzeugte Zerstreuung steigt rasch mit der Zeit, so dass ihr Wert in den ersten drei Tagen vervierfacht wird. Nach 11 Tagen ist der maximale Wert erreicht. Die Abklingungskurve der in 40—50 cm langen Blei- und Silberdrähten in Gegenwart von 550 g Fango induzierten

Aktivität zeigt bis zur zehnten Minute eine Eigentümlichkeit, die mit der Exponentialformel von Curie und Danne nicht im Einklang steht. Die in den Glocken der Apparate durch die Emanation induzierte Aktivität zeigt ein anderes Verhalten als die Aktivität der Drähte; sie nimmt mit der Zeit langsamer ab.

Padua, Phys. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

574. Blanc, G. A. — *„On Radioactivity of Mineral Springs."* Phil. Mag. (6), 9, p. 148—154, 1905.

The author has examined the radioactivity of the materials deposited by a certain number of mineral and thermal springs belonging to the alpine region. The activity of the various sediments was determined in an apparatus similar to that used by Sella.

The activity of the different sediments diminishes greatly with the increasing distance between the spring and the place at which they are formed; in this connexion, the waters at the „Source d'Alun" of Aix-les-Bains show at their surface a viscous substance, partly organic, which has a greater activity than any other material collected at this spring.

Some of the sediments produced a radioactive emanation, the rate of decay of which was determined; some of the most active substances produced an emanation, which decayed at rates not very different from that of radium emanation. Others, again, as, for instance, the deposit of Salins-Mountiers, seemed to produce a very small amount of emanation as compared with the amount obtained from other sediments, which are much less active. Further investigation showed that, in these cases, the emanation lost its radioactivity very rapidly; repeated determinations showed that the conductivity of the air in the testing vessel was reduced to half its value in about one minute.

The excited activity from these emanations decayed to half value in about eleven hours. The agreement between these measurements and the value obtained by other observers for thorium, clearly establish the existence of thorium in the sediments of certain mineral springs.

The emanation from the other deposits lost half of its activity in about 3,2 days, and the excited activity produced by it fell to half value in about thirty minutes, in both respects agreeing with radium emanation.

W. W. Taylor.

575. Liebenow, C. — *„Notiz über die Radiummenge der Erde."* Physik. ZS., 5, p. 625—626, 1904.

Das Studium der radioaktiven Wirkungen von Thermalquellen, Fango und Ackererde hat die Vorstellung nahegelegt, dass Radium im Erdinnern allenthalben verbreitet sei, und Himstedt wirft die Frage auf, ob nicht möglicherweise die radioaktiven Bestandteile der Erde bei der Erklärung der Erdtemperatur in Betracht zu ziehen wären. Hierzu bringt der Verf. eine sehr interessante Notiz, in welcher nachgewiesen wird, dass tatsächlich eine relativ sehr kleine Radiummenge in der Erde hinreichen würde, ihre Temperatur im Innern konstant zu erhalten.

Die von der Erde beständig abgegebene Wärme ist im wesentlichen repräsentiert durch den Leitungsstrom, dessen Grösse durch die Leitfähigkeit der Erdkruste und das Temperaturgefälle bestimmt wird. Unter Annahme angenäherter Werte findet sich, dass die Gesamtwärmemenge, die per Sekunde vom Erdinnern abgegeben wird, rund 10^{10} kg Kalorien beträgt. Sollte diese Wärmemenge durch Radium ersetzt werden, so wären hierzu

nach den Versuchen von Paschen im Maximum 2×10^{14} g nötig. Denkt man sich diese Menge durch die ganze Erde gleichmässig verteilt, so entfallen auf 1 cbm etwa 0,0002 mgr, was gut möglich erscheint, wenn man damit die von Elster und Geitel tatsächlich in einigen Erdproben gefundene Menge vergleicht, die vielfach viel grösser war. Wahrscheinlich ist allerdings eine ungleichmässige Verteilung, für die die obige Zahl ein Mittelwert sein könnte. A. Becker.

576. Mc Clelland, J. A. — *„Secondary Radiation."* Nature, 41, p. 390, 1905.

The author has previously found for a few elements that the secondary β radiation given off by elements exposed to β (and γ) rays from radium is greater, the greater the atomic weight. Further experiments on a large number of elements have shown this rule to hold without a single exception. The secondary radiation increases less rapidly than the atomic weight. T. S. Moore.

577. Leithäuser, G. E. — *„Über den Geschwindigkeitsverlust, welchen die Kathodenstrahlen beim Durchgang durch dünne Metallschichten erleiden, und über die Ausmessung magnetischer Spektren."* Ann. d. Phys. 15, p. 283—306, 1904, z. T. Berliner Diss., 1903.

Homogene Kathodenstrahlenbündel sind, wie Gehrcke gezeigt hat (Sitz.-Ber. d. K. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 18. Apr. 1901), nach Reflexion an Metallen inhomogen, d. h. sie enthalten Strahlen verschiedener Geschwindigkeit; der Geschwindigkeitsverlust lässt sich nur dadurch erklären, dass die Elektronen zum Teil ins Metall eindringen und durch Zusammenstösse mit den Molekülen oder durch elektromagnetische Ausstrahlung an Geschwindigkeit verlieren. Der Verf. folgert, dass dann auch der Durchgang durch dünne Metallblättchen ähnliche Veränderungen hervorrufen müsste; der experimentelle Nachweis wird durch folgende Versuche geführt:

1. Homogene Kathodenstrahlen treffen auf einen Spalt, der mit Aluminiumfolie belegt ist, und erzeugen auf einem dahinter befindlichen Fluoreszenzschirm einen leuchtenden Streifen; im Magnetfeld wird dieser in ein breites Band verschiedener Intensität, in ein „magnetisches Spektrum" auseinandergezogen. Bei einem Entladungspotential von 12000 Volt erfahren alle durch die Folie gehenden Strahlen einen Geschwindigkeitsverlust, die äussersten bis zur Hälfte der ursprünglichen Geschwindigkeit, während bei 17000 Volt schon solche Strahlen vorhanden sind, welche keinen Geschwindigkeitsverlust haben.
2. Auf homogene Kathodenstrahlen wirken elektrostatische und entgegengesetzt elektromagnetische Ablenkung derart, dass die Ablenkung der Strahlen von grösster Geschwindigkeit kompensiert wird. Es bleibt für die durch die Folie gegangenen Strahlen ein Spektrum übrig im Sinne der elektrostatischen Ablenkung.

Die Verteilung der Stromdichte im Spektrum bestimmt Verf. photometrisch, indem er vorgängig die Abhängigkeit der Helligkeit vom Potential und der Stromdichte feststellt. Die Messungen ergeben, dass bei kleineren Potentialen (11—12000 Volt) das Maximum der Stromdichte nicht bei den grössten Geschwindigkeiten liegt, sondern nach kleineren hin verschoben ist, dass es jedoch bei steigendem Potential nach den grösseren Geschwindigkeiten hin wandert, bis bei 16500 Volt, wo die meisten Strahlen ihre ursprüngliche Geschwindigkeit behalten haben. Rudolf Schmidt.

578. Hartmann, L. W. — *„Über die Wärmeabgabe glühender Fäden durch Leitung und Konvektion."* Physik. ZS., 5, p. 579—584, 1904.

Der Verf. erhitzt kleine Platinstäbchen von verschiedener Dicke mit Hilfe eines durchgeleiteten elektrischen Stromes und berechnet aus den abgelesenen Stromstärken und Spannungen an den Enden der Stäbchen die pro Centimeter Länge abgegebene elektrische Energie, die erforderlich ist. das Stäbchen auf eine gewisse Temperatur T zu erhitzen. Würde nur Wärmeabgabe durch Strahlung allein erfolgen, so müsste sich die ermittelte Energie W, da die Strahlung als „schwarze" betrachtet werden kann, nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz darstellen lassen durch

$$W = \frac{CO}{k}(T^4 - t^4),$$

wo $C = 1{,}28 \times 10^{-12}$, $k = 0{,}239$ und O die Oberfläche in qcm ist; T ist die absolute Temperatur des Glühkörpers und t die Zimmertemperatur. T wird mit Hilfe des von Wanner angegebenen optischen Pyrometers bestimmt.

Ein Vergleich der hieraus berechneten Werte mit den Resultaten der Beobachtung ergibt nun, dass die letzteren sehr merklich grösser sind, dass also ein Energieverlust stattfindet durch Leitung und Strömung, der bei 1000° etwa 50—70% der Gesamtenergie ausmacht und mit wachsender Temperatur bis auf etwa 30% herabgeht. Man kann diesen Verlust annähernd darstellen durch den Ausdruck $L = 0{,}001 \cdot l \cdot T$ Watt, wenn l die Länge des strahlenden Drahtes bedeutet. Welcher Betrag hiervon auf Rechnung der Leitung und welcher auf Rechnung der Wärmeströmung zu setzen ist, lässt sich dadurch ermitteln, dass Beobachtungen miteinander verglichen werden, für die das Stäbchen einmal in der freien Luft, einmal in Luft eingeschlossen in einem Glasgefäss und einmal im Vakuum strahlt. Es findet sich auf diese Weise, dass die Wärmeleitung und die Strömung mit wachsender Temperatur zunehmen, die erstere aber bedeutend stärker als die letztere, und dass die Leitung sowohl ihrer absoluten Grösse nach als prozentisch für dünnere Stäbchen geringer ist, während die Strömung mit abnehmender Dicke etwas wächst.

A. Becker.

579. Meilink, B. — *„Die Messung sehr niedriger Temperaturen. VII. Vergleichung des Platinthermometers mit dem Wasserstoffthermometer. VIII. Vergleichung der Widerstände von Gold- und Platindrähten."* Versl. K. Ak. van Wet., 1904/05, S. 212—221 u. 221—233; Comm. Phys. Lab., Leiden, No. 93, S. 1—26.

VII. Die Vergleichung erstreckt sich von 0° C. bis zu — 210° C. Besonders wurde auf die Konstanz der Temperatur geachtet. Die erreichte Genauigkeit ist 1 auf 2000. Es ergab sich folgendes: Die Vorstellung des Widerstandes als Funktion der Temperatur durch eine quadratische Formel. auch wenn man nicht niedriger geht als — 180° C., ist nur erlaubt, wenn man keine grössere Genauigkeit in der Temperaturmessung bezweckt als 0,2° C. Erzielt man eine grössere Genauigkeit, so sind für die Kalibration eines Platinthermometers mehr Vergleichungspunkte nötig. Für eine Vergleichung bis auf $^1/_{20}{}^0$ genau ist eine Zahl von wenigstens sechs Vergleichstemperaturen sehr erwünscht. Unterhalb — 197° C. werden die Abweichungen des Platinthermometers so gross, dass dem Gebrauch in diesem Gebiet eine Untersuchung des Widerstandes als Funktion der Temperatur vorangehen muss.

Die Formel

$$w = 110{,}045\ (1 + 0{,}0039167\ t - 0{,}0000003432\ t^2 + 0{,}000000002069\ t^3)$$

stellt den Platinwiderstand bis zu — 197° richtig dar.

VIII. Die Widerstände der zwei Drähte werden mittels eines Differentialgalvanometers unmittelbar miteinander verglichen. Die wegen Änderung des Nullwiderstandes des Golddrahtes quantitativ nicht weiter verwendbaren Resultate der Messungen, die bis in unter vermindertem Druck siedendem Sauerstoff geführt wurden, ergeben doch, dass die Krümmung der Kurve, welche den Widerstand des Goldes als Funktion der Temperatur gibt, viel geringer ist als bei Platin, und dass die Kurve mehr nach dem absoluten Nullpunkt gerichtet ist. Ein Golddraht würde daher besser als ein Platindraht für Extrapolation der Temperatur zu verwenden sein.

Phys. Inst. d. Univ. Leiden. Keesom.

580. **Meilink**, B. — „*Die Änderung des galvanischen Widerstandes reiner Metalle mit der Temperatur.*" 106 S., Diss. Amsterdam, 1904.

Enthält ausser einer Übersicht über die früheren Arbeiten über den betreffenden Gegenstand, besonders über die Versuche bei niedrigen Temperaturen, eine etwas ausführlichere Beschreibung der Versuche des Verf., über welche schon im vorstehenden Referat berichtet worden ist.

Phys. Inst. d. Univ. Leiden. Keesom.

581. **Rebenstorff**, Hermann. — „*Über das Verhalten der Schwefelsäure bei der Bildung von Nebeln.*" Phys. Zeitschr., 6, p. 101—106, 1905.

Nach dem Einbringen kleiner Mengen Salz- und Salpetersäure in die staubfreie Luft einer Flasche mit Kollodium- oder Gummiballon für Nebelbeobachtungen vermochten selbst ziemlich kräftige Entspannungen keine Nebeltröpfchen sichtbar zu machen; nur die Glaswände liefen infolge der Übersättigung an. Während reine, feuchte Luft erst bei Entspannungen von 25,5 cm Quecksilberdruck an die spontane Tröpfchenbildung Wilsons eintreten lässt, erniedrigte Salzsäure diese Grenzentspannung um 3,5 cm, Salpetersäure um 0,5—1 cm.

War etwas englische Schwefelsäure in die Flaschenluft gebracht, so erfüllte schon eine Entspannung von 10 cm Wasserdruck alles mit feinen Tröpfchen. Die Beobachtungen scheinen mir folgende Auffassung nahe zu legen. Die Säuremolekel wirkt nicht als Nebelkern, sondern alle Nebelbildungen durch Säuren ohne Staub sind spontane Tröpfchenbildungen infolge hochgradiger Übersättigung mit Säurehydratdämpfen. Dieselbe ist nach Verdampfen von SO_3 aus H_2SO_4 so bedeutend, dass sich schon ohne Entspannung spontan unsichtbar feine Tröpfchen bilden, die dann durch geringe Entspannungen wie feiner Staub bis zur Sichtbarkeit im Intensivlicht anwachsen.

Ammoniak setzt die Grenzentspannung für spontane Tröpfchenbildung nicht herab; es bildet keinen Hydratdampf.

Staubfreie Luft, erst über Schwefelsäure, dann in die Ballonflasche geleitet, bewirkt stärkste Nebelbildung nach der Entspannung. Hatte man der Luft mittelst P_2O_5 das Wasser entzogen, so schien die Verdampfung von SO_3 fast ganz zu unterbleiben. Erst grössere Entspannungen liessen Nebel entstehen. Wasserdampf, der trocknen Luft vor dem Gange über die Säure wieder hinzugefügt, rief die gewohnte reichliche Tröpfchenbildung hervor. Die Erscheinung erklärt sich als Dissoziationsphänomen. Bei der



Kleinheit des Anhydriddampfdruckes über Säure von 95% treten nur sehr kleine Mengen dieser Dämpfe in völlig trockne Luft über. Wasserdampf hebt, Säurehydrat bildend, den Anhydriddampfdruck auf, so dass beständig neue Anhydridmengen in die Luft gehen. Das Hydrat bildet alsbald Tröpfchen, denn ein vorgehaltenes Wattefilter hielt alles Nebelbildende zurück, auch wenn es gleich zuvor (es war sehr trocken) Anhydriddämpfe (von 100%iger Säure) nebelbildend hindurchliess. Die Wirkung feuchter Luft auf Schwefelsäure kann wohl als „Zerstäubung der Säure" bezeichnet werden.

Mit der Ballonflasche kann man die kleinsten Spuren aus Trockenvorrichtungen verdampfter Säuremengen erkennen und reine Gase prüfen.

Autoreferat.

582. **Michaelis**, Leonor. — *„Ultramikroskopische Untersuchungen."* Virchows Arch., Bd. 179, p. 195—208, 1905.

Die Farbstofflösungen zeigen im Ultramikroskop ein dreifaches Verhalten; die einen fluoreszieren, lassen sich aber bei keiner Verdünnung optisch körnig auflösen (Fluoreszeïn, Eosin, Methylenblau u. a.); eine zweite Klasse (Fuchsin u. a.) zeigt im Ultramikroskop Körnchen, aber in reichlicherer Menge erst von einer gewissen Konzentration der Lösung an, so dass die Farblösung nicht einfach als Suspension von Farbstoffpartikeln aufgefasst werden kann, vielmehr ist der Farbstoff in zwei Phasen vorhanden, einer gelösten und einer körnigen, deren relative Mengenverhältnisse nicht konstant für jeden Farbstoff sind, sondern von vielen Bedingungen abhängig sind: von der Konzentration, vom Zusatz gewisser Stoffe wie Salze, Anilin, vom Lösungsmittel u. a. Drittens gibt es eine Reihe von Farblösungen, die bei jeder Verdünnung optisch total körnig auflösbar sind, die also echte Suspensionen des Farbstoffes darstellen (hochmolekulare Sulfosäuren wie Indulin u. a.).

Eiweisslösungen zeigen ultramikroskopisch stets Körnchen, schliessen sich aber nicht der dritten, sondern der zweiten Klasse der Farbstoffe an. das Eiweiss ist nicht eine reine Suspension, sondern mindestens in zwei Phasen in seinem Lösungsmittel enthalten, welche in einem Gleichgewichtszustand stehen, welches wiederum vom Salzgehalt u. dgl. abhängt.

Die Eigenfarbe wird im Ultramikroskop bei Anwendung der Zentralblendenvorrichtung derartig verändert, dass fluoreszierende Farbstoffe stets in der Farbe ihrer Fluoreszenz, andere gewöhnlich in einer sich der komplementären nähernden Farbe erscheinen. Bei der senkrechten Beleuchtung mit der Siedentopfschen Kuvetteneinrichtung wird die Farbe, wahrscheinlich. weil das Licht die Kuvette zum Teil durchlaufen muss, um ins Mikroskop zu gelangen, wieder in der gewohnten Nuance modifiziert.

Berlin, I. med. Klinik. (Eing. 7. März 1905.) Autoreferat.

583. **Walker**, George W. — *„On some problems of the distribution of a gas."* Boltzmann-Festschrift, p. 242—251, 1904.

Betrachtet man die Gleichgewichtsverteilung eines Gases, auf welches die Schwerkraft wirkt, und diejenige freier negativ elektrisch geladener Teilchen, die unter dem Einflusse eines elektrostatischen Feldes stehen, so erhält man in beiden Fällen dieselbe Form der Poissonschen Gleichung, die Gültigkeit der Beziehung $p = \frac{\varrho}{h}$ vorausgesetzt, wobei p den Druck, ϱ die Dichte und h eine Konstante bezeichnet. Verf. gibt für die Differentialgleichungen allgemeine Lösungen und zwar für die beiden Fälle, dass

die Kraftkomponenten nach einer und nach zwei Richtungen wirken. Diese Lösungen lassen sich besonders auf einige wichtige elektrische Probleme anwenden: die Verteilung zwischen zwei parallelen Platten, und die zwischen zwei kreiszylindrischen Konduktoren, bei gleicher Temperatur, aber verschiedenem Potential derselben. Verf. führt ferner die Integration der Differentialgleichungen aus, die für eine kontinuierliche elektrische Entladung zwischen zwei parallelen Konduktoren von gleicher Temperatur, aber verschiedenem Potential gelten; die Behandlung der Gleichgewichtsverteilung bei verschiedener Temperatur der parallelen Kondensatoren führt auf eine analoge Gleichung, wie sie bei gleicher Temperatur gilt.

Rudolf Schmidt.

Stöchiometrie.

584. Himstedt, F. und **Meyer**, G. — *„Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation."* Ann. d. Phys. 15, p. 184—192, 1904.

Da die Uranerze, aus denen das Radium erhalten wird, He enthalten, so ist bei der Gewinnung der Emanation, deren Umwandlung in He man beobachten will, darauf zu sehen, dass ein Mitführen des okkludierten He nicht stattfinden kann. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, haben die Verff. die Untersuchungen Ramsays und Soddys aufgenommen, und zwar unter folgenden Anordnungen:

1. In einem Vakuumrohr, das in flüssige Luft taucht und dessen Elektroden an —4000 Volt gelegt sind, wird die Emanation von 50 mg reinstem Gieselschen $RaBr_2$ kondensiert, nachdem zuvor gründlich evakuiert und dreimal 24 Stunden lang Wasserstoff hindurchgeleitet ist. Darauf wird das das Präparat enthaltende U-Rohr abgeschmolzen, und das Vakuumrohr nochmals evakuiert. Nach ca. drei Monaten sind die ersten Spuren von He-Linien sichtbar, nach weiteren zwei sind die rote, gelbe, grüne und blaue He-Linie sicher zu identifizieren.
2. 25 mg desselben Präparates befinden sich in einem U-Rohr mit angeschmolzener Mikroentladungsröhre; nach häufigem Spülen mit Wasserstoff wird hoch evakuiert abgeschmolzen. Anfangs ist nur ein schwaches Leuchten der Emanation zu sehen, nach 14 Tagen hat es bedeutend zugenommen, so dass, entgegen den Angaben von Curie und Debierne, eine Produktion von Emanation im Vakuum stattgefunden hatte. Nach drei Monaten sind die He-Linien sichtbar.
3. Das in einem Quarzrohr mit angesetztem Vakuumrohr befindliche $RaSO_4$, das man durch unbeabsichtigtes Übergiessen von H_2SO_4 über $RaBr_2$ erhalten hatte, wird mehrmals stark erhitzt; die freiwerdenden Gase werden durch Spülen mit Wasserstoff und Evakuieren entfernt. Im Anfang ist im Spektrum kein He sichtbar, nach drei Wochen erscheinen die rote, grüne und blaue He-Linie. Als nach weiteren zwei Wochen durch starkes Erhitzen eine heftige Entwickelung von Emanation herbeigeführt wird, nimmt die Intensität der Linien zu; kondensierte man nun die Emanation, so treten die Linien scharf hervor; nach Fortnehmen der flüssigen Luft schlägt das Linienspektrum plötzlich in ein Bandenspektrum um, dessen scharf ausgeprägter Charakter jedoch mit zunehmender Erwärmung schnell verschwindet; ob man es aber mit dem neuen

Spektrum der Emanation oder dem von CO zu tun hatte, war nicht festzustellen.

In den beiden ersten Versuchsanordnungen erscheint ein Mitführen okkludierten Heliums ausgeschlossen, in der letzten waren die okkludierten Gase durch starkes Erhitzen entfernt, so dass man in allen drei Fällen eine Bildung von He aus der Emanation resp. dem Radium annehmen muss.

Rudolf Schmidt.

585. **Makower**, W. — „*The Molecular Weights of Radium and Thorium Emanations.*" Phil. Mag. (6), 9, p. 56—77, 1905.

Rutherford and Brooks have calculated the molecular weight of radium emanation to lie between 40 and 100 from their determination of the rate of diffusion, and Curie and Danne have since published observations on the rate of diffusion of the emanation through capillary tubes, which give a molecular weight corresponding with the lower limit.

In the author's experiments the emanation was allowed to diffuse through porous plugs of Plaster of Paris, and its rate of diffusion compared with that of other gases of known molecular weight.

Radium Emanation.

The emanation was obtained from an aqueous solution of radium bromide, and the amount of emanation in the air was determined before and after diffusion by the ordinary electrical method. A correction was applied for the natural decay of the radioactivity of the emanation in the time during which diffusion had proceeded.

The rate of diffusion was compared with that of hydrogen, oxygen, carbon dioxide, and sulphur dioxide through the same plug. Preliminary experiments gave valuès which varied with the density of the gas with which the emanation was mixed. The experiments were carried out at atmospheric pressure, and are therefore comparable. As the values for hydrogen and carbon dioxide at atmospheric pressure were found not to be in the inverse ratio of the square roots of their molecular weights, Graham's law cannot be assumed to calculate the molecular weight of the emanation from a comparision of its rate of diffusion with that of hydrogen. It was necessary to find out empirically how the rate of diffusion of a gas through the plug used depended on its density; oxygen, carbon dioxide, and sulphur dioxide were employed for this purpose.

The experiments with plugs I., II., and III. lead respectively to the molecular weights 85,5, 97, and 99. If it is a monatomic gas, it probably occupies the vacancy in the fluorine group between Mo (96,0) and Ru (102); if it be polyatomic, it is impossible to assign it a place in the periodic table.

Thorium Emanation.

The method used for radium emanation cannot be used for thorium emanation owing to its rapid rate of decay. The method employed was to maintain, through a vessel with porous walls, a constant current of air mixed with the emanation, the concentration of which was measured before and after passing through the vessel; account had to be taken of the natural diminution of radioactivity in the time taken to pass through the diffusion vessel. The vessel, the volume of which was 24,6 cc. consisted of two plates of porous porcelain about 100 sq. cm. in area, and fixed 2 mm. apart by means of sealing wax.

With the apparatus, the rate of diffusion of thorium emanation was compared with that of radium emanation, and it is shown that the mole-

cular weights are very nearly the same, that of thorium emanation being the smaller.

This confirms Rutherford's conclusions from a determination of the diffusion-coefficient into air. W. W. Taylor.

586. **Köthner**, P. und **Aeuer**, E. — *„Über das Atomgewicht des Jods."* Liebigs Annalen, 337, p. 123—169 u. 362—369, 1904; 338, 262, 1905.

Die Bestimmungen Ladenburgs (Berichte, 35, II, 2275, 1902) machten es wahrscheinlich, dass das Atomgewicht des Jods höher liegt, als es von Stas gefunden war; da aber ausser dieser nur noch eine gelegentliche Bestimmung Scotts (Proc. Chem. Soc., 18, 112, 1902) vorlag, welche ebenfalls zu einem höheren Wert führte, so war eine Nachprüfung erforderlich. Die Methode, welche Ladenburg anwandte, beruht auf der Ermittelung des Verhältnisses AgJ : AgCl, indem Jodsilber in einem Rosetiegel durch trocknes Chlor in Chlorsilber umgewandelt wird; bei dieser einfachen Anordnung können Verluste an Chlorsilber eintreten, weil dieses während seiner Bildung im Chlorstrom flüchtig ist.

Die Umsetzung wurde daher in einem Apparat vorgenommen, welcher das verflüchtigte Chlorsilber der Wägung zugänglich machte. Die Resultate blieben um nur 0,02 Einheiten hinter denen Ladenburgs zurück, während der von Stas festgelegte Wert um 0,12 Einheiten niedriger ist. Die Reindarstellung des Jodsilbers geschah nach Ladenburgs Vorschrift durch Schütteln mit Ammoniak. Durch zahlreiche, häufig modifizierte Versuche wurde die Ursache der grossen Abweichung von Stas' Wert gefunden; sein Jodsilber musste bei der Fällung mitgerissenes Silbernitrat enthalten haben, denn dieses lässt sich selbst durch sorgfältigstes Auswaschen aus dem gefällten Jodsilber nicht entfernen, wird dagegen durch Schütteln des Jodsilbers mit Ammoniak leicht beseitigt. Die Vermutung Ladenburgs, dass in den Stas'schen Präparaten eine Verunreinigung durch Chlorsilber vorgelegen habe, wurde widerlegt durch mehrere Analysen und besonders durch eine Synthese, bei welcher Silber in salpetersaurer Lösung mit fraktioniertem, also völlig chlorfreiem Jodäthyl umgesetzt wurde; diese führte genau zu Stas' Wert, und aus dem hier gewogenen Jodsilber konnte mit Ammoniak Silbernitrat ausgezogen werden.

Ein aus reinem Jodäthyl gewonnener Jodwasserstoff diente ferner zu einer Synthese des Jodsilbers auf nassem Wege; das Resultat ergab eine Bestätigung der höheren Zahl. In diesem Falle wurde das Mitfallen von Silbernitrat verhütet durch Zugeben der warmen Silberlösung zu einem grossen Überschuss von warmer Jodwasserstoffsäure; Stas fällt umgekehrt die Silberlösung mit einem sehr geringen Überschuss von Jodwasserstoffsäure oder Jodalkali und zwar in der Kälte.

Zum ersten Male wurde die Vereinigung von Jod und Silber auf trockenem Wege für eine Atomgewichtsbestimmung verwertet. Das Jod war nach Stas gereinigt und enthielt, wie das Resultat zeigt, kein Chlor; denn wiederum ergab sich ein Wert, der um 0,11 Einheiten höher liegt, als der von Stas gefundene.

Aus dem Verhältnis AgJ : AgCl wurde im Mittel aus neun Bestimmungen, ausgeführt mit 10 bis 25 g Jodsilber, gefunden:

$$J = 126{,}004 \pm 0{,}005 \; [126{,}964 \text{ für } O = 16];$$

der Berechnung wurde das neue, von Richards und Wells gefundene Atomgewicht des Chlors zugrunde gelegt (l. c. 337, 365).

Die Synthese von c. 75 g Jodsilber, auf nassem Wege ausgeführt, ergab:

$$J = 126{,}018 \; [126.978 \text{ für } O = 16];$$

die Synthese von ca. 25 g Jodsilber durch direkte Vereinigung der Elemente ergab:

$$J = 126{,}004 \ [126{,}964 \text{ für } O = 16].$$

Zu sehr naheliegenden Werten gelangt Baxter (vgl. diese Zeitschrift 132, 1905). Das Mittel aus allen Bestimmungen seit Ladenburg ist:

$$126{,}010 \ [126{,}970 \text{ für } O = 16].$$

Dieser Wert ist von der internationalen Atomgewichtskommission in die für 1905 herausgegebene Tabelle eingesetzt worden.

Autoreferat (Köthner).

587. **Bestelmeyer**, A. und **Valentiner**, S. — *„Über die Dichte des Stickstoffes und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft."* Ann. d. Phys. 15, p. 61—73, 1904, u. Sitz.-Ber. d. k. Ak. d. Wiss. 33.

Das zur Messung benutzte Gasthermometer war mit einem kalibrierten Rohr versehen, so dass bei ein und derselben Gasfüllung Dichtebestimmungen bei verschiedenen Drucken und gleicher Temperatur gemacht werden konnten, anstatt der sonst üblichen Einstellung auf gleiches Volumen unter Benutzung einer Marke in der Nähe der Kapillarenmündung. Die Temperatur der flüssigen Luft wurde durch Widerstandsbestimmung eines Platinthermometers gemessen. Das Produkt pv zeigt eine lineare Abhängigkeit vom Druck. Die Beziehung zwischen Temperatur, Druck und Dichte liess sich durch die empirische Gleichung

$$pv = h_1\vartheta + (h_2 + h_3\vartheta)p$$

darstellen, deren Konstanten aus der graphischen Darstellung entnommen wurden; ϑ bezeichnet die absolute Temperatur, v das spezifische Volumen, bezogen auf das des Stickstoffes bei 0^0 und 760 mm, p den Druck. Die nach dieser Gleichung berechneten Werte von pv zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus den Versuchen gewonnenen.

Rudolf Schmidt.

588. **Markowski,** H. — *„Die innere Reibung von Sauerstoff, Wasserstoff, chemischem und atmosphärischem Stickstoff und ihre Änderung mit der Temperatur."* Ann. d. Phys. 14, p. 742—755, 1904.

589. **Bestelmeyer,** A. — *„Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Markowski über die innere Reibung etc."* Ann. d. Phys. 15, p. 423 bis 424, 1904.

Herr Markowski bestimmt die Reibungskoeffizienten genannter Gase nach der Transpirationsmethode mit einem symmetrisch zur Kapillare gebauten Apparat, der ein genaues Konstanthalten des Druckes während der Versuche gestattet; die absoluten Werte werden behufs Korrektion der Gleitung mit

$$\left(1 + \frac{4\xi}{R}\right)$$

multipliziert, wo ξ der Koeffizient der Gleitung, und R der Radius der Kapillare ist; in einigen Fällen wird statt ξ der theoretisch gleiche Wert L der molekularen Weglänge eingesetzt. Die Versuche bei drei Temperaturen, der des Zimmers, des siedenden Wassers und des siedenden Anilins ergeben, dass die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur durch die Sutherlandsche Formel gut darstellbar ist. Zu den Unterschieden, die Herr Markowski in dem Verhalten von chemischem und atmosphärischem

Stickstoff feststellt, bemerkt Herr Bestelmeyer, dass diese Differenzen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler lägen, und zwar sowohl in bezug auf die absoluten Werte der Reibungskoeffizienten als auch bezüglich der Abhängigkeit dieser von der Temperatur. Auch sei von einer Benutzung der Formel

$$\eta = \eta_0 \, (1 + \alpha\vartheta)^n$$

abzusehen, nachdem die Gültigkeit der Sutherlandschen Formel weitgehend bestätigt sei. Rudolf Schmidt.

590. Richardson, O. W. — „*Note on the Diffusion of Hydrogen through Palladium.*" Proc. Cambridge Phil. Soc., 13, p. 27—32, 1905.

This paper, consisting of a discussion of the results of G. N. St. Schmidt (Drude's Ann., 13, p. 747), is unsuitable for abstraction.

T. S. Moore.

591. Scott, A. — „*The Vapour Density of Hydrazine Hydrate.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 913—918, 1904.

Curtius and Schultz have made determinations of the vapour density of hydrazine hydrate at various temperatures (J. pr. Chem., 42, p. 521, 1890), and conclude from their results

1. That the molecular weight of the hydrate in a vacuum at 100 ° is 50, corresponding with the molecule N_2H_4, H_2O;
2. that at 170 ° at ordinary pressure the hydrate is completely dissociated into $N_2H_4 + H_2O$;
3. that at higher temperatures the molecular weight increases;
4. that in a lead bath the hydrate has, approximately, a double molecule.

The author's results contradict those of Curtius and Schultz, for he finds

1. That at 98,8 ° the vapour density is 15,8 instead of 25 as required by N_2H_4, H_2O;
2. that at 138 ° dissociation into $N_2H_4 + H_2O$ is complete;
3. that at higher temperatures a certain amount of decomposition into nitrogen, ammonia and water occurs.

The author also points out that at 183 ° the oxygen of the air attacks the hydrazine, especially under somewhat increased pressure, a fact that would lead to entirely erroneous results. In an atmosphere of nitrogen hydrazine seems to be stable in presence of water, but not at 300 °.

E. W. Lewis.

592. Moissan, H. — „*Sur l'augmentation de volume de la fonte liquide, saturée de carbone au four électrique au moment de la solidification.*" C. R., t. 140, p. 185—192, 1905.

Il y a augmentation de pression à l'intérieure du culot métallique au moment de la solidification pour les raisons suivantes:

1. Dégagement instantané des gaz en dissolution dans la fonte.
2. Contraction de la couche superficielle refroidie brusquement pendant que le centre, encore liquide, est maintenu à une température plus élevée.
3. Par suite du changement de l'état liquide à l'état solide de la fonte saturée de carbone au four électrique.

Les faits cités justifient l'importance donnée à la pression pour expliquer la reproduction du diamant dans ces conditions.

C. Marie.

593. Bruni, G. und **Padoa**, M. — *„Sulle relazioni fra le proprietà dei varii corpi come solventi crioscopici e le loro costanti di cristallizzazione."* (Über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Körper als kryoskopischer Lösungsmittel und ihren Kristallisationskonstanten.) Gazz. Chim. Ital., 34, I, p. 105—128, 1904.

Bei Benutzung der verschiedenen Stoffe als Lösungsmittel bei Gefrierpunktsuntersuchungen zeigen sich grosse Verschiedenheiten in dem Grad einer möglichen Unterkühlung, und der Möglichkeit, die Unterkühlung auszulösen. Grenzfälle bilden einerseits solche Stoffe, die sich nur wenig unterkühlen lassen und deren Schmelzpunkt sich nach Zusatz eines Keims sofort einstellt, andererseits solche, bei denen eine sehr starke Unterkühlung möglich ist und deren Schmelzpunkt sich auch in Anwesenheit von Keimen nur sehr langsam und unregelmässig einstellt. Eine Beziehung, wie sie verschiedentlich vermutet wurde, zu der Eigenschaft der Stoffe in polymorphen Formen aufzutreten, kann nicht bestätigt werden. Dagegen zeigt sich eine deutliche Proportionalität mit den Kristallisationskonstanten der Stoffe, wie sie sich grösstenteils aus Tammannschen Untersuchungen entnehmen lassen. Zur Erweiterung des Materiales haben die Verff. selbst Messungen der Kristallisationsgeschwindigkeit an folgenden Stoffen angestellt: Apiol, α-Naphthylamin, Benzilidenanilin, Anetol, Isoapiol, Dibenzil, Triphenylmethan, Stearinsäure, α-Nitronaphthalin, Chlorkampfer, 1-2-4 Chlordinitrobenzol, 1-3-4 Chlordinitrobenzol, m-Bromnitrobenzol, Chlornitrobenzol. Bei letzterem zeigt sich Veränderlichkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit bei wiederholtem Schmelzen.

Aus den von Verff. zusammengestellten, durch die Versuche gestützten allgemeinen Schlüssen sei einiges wiedergegeben.

Weder die latente Schmelzwärme noch die Konstante der molekularen Gefrierpunktserniedrigung haben einen Einfluss auf die Eigenschaft eines Körpers als geeignetes Lösungsmittel bei Gefrierpunktsmessungen zu dienen. Zwischen der letzteren Eigenschaft und der chemischen Konstitution lassen sich fast keine Beziehungen erkennen. Der Charakter einer Flüssigkeit als kryoskopisches Lösungsmittel wird hauptsächlich bestimmt durch seine Kristallisationsgeschwindigkeit und die Anzahl der bei bestimmter Unterkühlung entstehenden Keime. Auch die Änderung der Kristallisationsgeschwindigkeit bei wiederholtem Schmelzen ist in Betracht zu ziehen. Weitere Punkte betreffen das Auftreten polymorpher Formen.

G. Just.

594. Bruni, G. und **Padoa**, M. — *„Richerche sulle soluzioni solide e sull'isomorfismo. XVIII."* (Untersuchungen über feste Lösungen und über Isomorphismus.) Gazz. Chim. Ital., 34, I, p. 133—143, 1904

Es wird untersucht, ob Mischkristalle auftreten können zwischen chlor-, brom- oder jodhaltigen Körpern einerseits und den Stoffen andererseits, die an Stelle des Halogens die Gruppe NO_2 enthalten. Bei einer Reihe von Stoffen machen schon die kristallographischen Verhältnisse den Isomorphismus wahrscheinlich, doch genügen dieselben nicht, um in allen Fällen sichere Entscheidung zu treffen.

Kryoskopische Messungen an einer grösseren Anzahl von Substanzen führen zu folgenden allgemeinen Schlüssen:

1. Löst man Nitroderivate in den entsprechenden Chlor-, Brom- oder Jodderivaten auf, so tritt meistens die Bildung fester Lösung auf, kenntlich an ziemlich starken Anomalien.

2. Löst man dagegen die Halogenderivate in den entsprechenden Nitroderivaten, so erhält man normale oder nur wenig anormale Werte.

Der Unterschied zwischen 1 und 2 erklärt sich durch die Lage der Schmelzpunkte. Die untersuchten Stoffpaare sind folgende:

Chlorbenzol in Nitrobenzol, Brombenzol in Nitrobenzol, Jodbenzol in Nitrobenzol, p-Chlornitrobenzol in p-Dichlorbenzol, p-Bromnitrobenzol in p-Dibrombenzol, p-Nitrotoluol in p-Bromtoluol und in p-Jodtoluol, Methyläther der p-Nitrobenzoësäure im Methyläther der p-Brombenzoësäure, α-Bromnaphthalin in α-Nitronaphthalin, β-Nitronaphthalin in β-Chlornaphthalin, in β-Bromnaphthalin und in β-Jodnaphthalin. Das letzte Paar verhält sich als einzige Ausnahme völlig normal. Die bisher unbekannten molekularen Gefrierpunktskonstanten für Jodtoluol und für den Methyläther der p-Brombenzoësäure wurden zu $K = 100$ und $K = 84$ bestimmt.

G. Just.

595. Bruni, G. — *„Ricerche sulle soluzioni solide e sull' isomorfismo. XIX.“* (Untersuchungen über feste Lösungen und über Isomorphismus.) Gazz. Chim. Ital., 34, I, p. 144—146. 1904.

In früheren Arbeiten wurde von Bruni und Garelli gezeigt, dass Hydrazobenzol beim Lösen in Azobenzol wie auch in Dibenzyl sich ganz normal verhält, also hier keine feste Lösung bildet. Jetzt werden die höheren Homologen p-Azotoluol, p-Hydrazotoluol, ferner pp-Dimethylstilben und pp-Dimethyldibenzyl betrachtet. Teils nach früheren kryoskopischen Versuchen, teils nach neuen von Billow ausgeführten kristallographischen Messungen kann man hier auf Isomorphie schliessen. G. Just.

596. Padoa, M. — *„Nuove ricerche sulle soluzioni solide e sull' isomorfismo.“* (Neue Untersuchungen über feste Lösungen und Isomorphismus.) Gazz. Chim. Ital., 34, I, p. 146—154, 1904.

Aus früheren Versuchen namentlich von Garelli und Bruni ist bekannt, dass analoge Stoffe, von denen der eine die Gruppe N= anstelle der Gruppe CH= im anderen besitzt, feste Lösungen bilden.

Verf. stellt neue Versuche an mit mehrere Stickstoffatome enthaltenden heterozyklischen und den analogen homozyklischen Verbindungen. Die Resultate sind wechselnd, so dass jedenfalls nicht, wie man hätte erwarten können, die Bildung fester Lösung zwischen solchen Stoffpaaren allgemeine Regel ist. G. Just.

597. Scarpa, O. — *„La viscosité des solutions d'eau et de phénol.“* J. de Chim. phys., T. II, p. 447—451, 1904.

Siehe Referat No. 824, Bd. I, p. 386. Rudolphi.

598. Minguin, J. — *„Dissociation des sels de strychnine décelée par leur pouvoir rotatoire. Pouvoir rotatoire dans les séries homologues. Influence de la double liaison.“* C. R., t. 140, p. 243—245, 1905.

Si on détermine successivement la déviation pour une solution contenant les poids théoriques de strychnine et d'acide et pour une solution contenant un excès d'acide; on obtient dans le second cas un nombre plus élevé. Les différences sont d'autant plus grandes que l'acide est plus faible et paraissent par suite être en relation avec l'acidité de l'acide.

On observe en outre certaines influences constitutives particulièrement pour la double liaison.

Les corps examinés étaient dissous dans un mélange de $^2/_3$ alcool benzylique et $^1/_3$ alcool éthylique absolu. C. Marie.

Chemische Mechanik.

599. Heyn, E. — *„Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen."* ZS. f. Elektrochem., X, p. 491—503, 1904.

Nur bei genügend langsamer Abkühlung von Temperaturen oberhalb 700 ° C. tritt in Eisenkohlenstofflegierungen stabiles Gleichgewicht ein. Die hierbei auftretenden zwei festen Phasen, Eisen und Eisenkarbid, verteilen sich auf drei Gefügeelemente, die folgende Bezeichnungen erhalten haben: Ferrit (reines Eisen), Zementit (Eisenkarbid), Perlit (eutektisches Gemenge von Ferrit und Zementit).

Schon bei geringer Beschleunigung der Abkühlung machen sich Unterkühlungserscheinungen bemerkbar. Es entsteht ein Gefüge, welches den Namen „Troostit" erhalten hat. Vollkommene Unterkühlung ist jedoch, selbst bei schroffster Abkühlung nicht erreichbar. Das heisst, das infolge Abschreckens der Legierung erzielte labile Gleichgewicht entspricht nicht mehr vollkommen dem stabilen Zustand bei der Abschrecktemperatur. Das mikroskopische Kleingefüge besteht vielmehr aus mehr oder weniger zerfallenen Mischkristallen, welche „Martensit" genannt werden. Als Kennzeichen des Martensits gilt sein nadliger Aufbau.

Der Martensit ist unter sonst gleichen Umständen um so gröber ausgebildet, je weiter sein Kohlenstoffgehalt von 0,95 % C. (0,95 % Kohlenstoff entspricht der eutektischen Legierung) entfernt ist. Bei Annäherung an diesen Wert zeigt er geringeren Zerfall.

Martensit und Troostit stehen sich im metallographischen Verhalten sehr nahe. Beim Anlassen gehen beide in einen Gefügebestandteil „Sorbit", der dem Perlit nahe verwandt ist, über.

Die Troostitmenge nimmt mit steigender Abschrecktemperatur auf Kosten von Martensit ab.

Zwischen dem von Osmond als „Austenit" bezeichneten Gefügebestandteil und den groben Nadeln des „Martensits" besteht kein wesentlicher Unterschied. Nach Roozeboom ist unterhalb 1000 ° C. der Graphit in Eisenkohlenstofflegierungen die labile, das Karbid (Zementit) die stabile Erscheinungsform. Nach Verf. ist für erstarrtes Eisen Graphit die stabile, das Karbid eine metastabile Erscheinungsform. Hierfür spricht auch die bekannte Tatsache, dass rasche Abkühlung der Graphitausscheidung entgegen wirkt, langsame sie begünstigt, dass beim Glühen weissen (graphitfreien) Roheisens ein Zerfall des Karbides in Ferrit und Temperkohle stattfindet, dass selbst hochgekohlte graphitfreie Stähle beim Schmieden Neigung zeigen, Kohlenstoff auszuscheiden. Im Kleingefüge findet sich der Graphit stets möglichst weit entfernt vom Zementit. O. Bauer.

600. Békétoff, N. (unter Mitwirkung von **Békétoff,** Wl.). — *„Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch bei Halogensalzgemischen."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 355—371, 1904.

Über die Verteilung der Elemente bei der Einwirkung zusammengesetzter Verbindungen ist vom Verf. früher (1859 u. 1865) der folgende Satz aufgestellt worden: „Gleichwertige Elemente verteilen sich derart, dass sich die + —-Elemente mit hohem Atomgewicht überwiegend mit den —-Elementen mit hohem Atomgewicht, die +-Elemente mit kleinem

Atomgewicht mit den —-Elementen mit kleinem Atomgewicht verbinden. Bei ungleichwertigen Elementen setzt man Äquivalente statt Atome. Es herrscht das Bestreben, dass gleiche Massen oder Atome sich möglichst mit einander verbinden." Gestützt wird dieser Satz z. T. durch empirisches Material, z. T. durch die Anschauung, dass eine derartige Verteilung der Elemente der herrschenden grössten Massenattraktion entspricht, und dass dabei die Energie der Atome am vollständigsten ausgeglichen wird. Die thermischen Daten bestätigen diese Vorstellung fast vollständig, ebenso die Untersuchungen über Stabilität der Verbindungen bei hohen Temperaturen, sowie die Experimentaluntersuchungen von Gustavson und Potylizyn.

Zur näheren Verfolgung des Einflusses der Atomgewichte auf den Reaktionsverlauf wurden die Umsetzungen zwischen Alkalihalogenverbindungen im geschmolzenen Zustande gewählt. Die Ermittelung der Zusammensetzung der Schmelze erfolgte durch Bestimmung ihrer Lösungswärme, nachdem vorher die Lösungswärmen der am Gleichgewicht beteiligten Salzpaare einzeln festgestellt waren. Während nun bei einem Salz (z. B. NaCl) die Lösungswärme im ungeschmolzenen Zustande und nach dem Schmelzen dieselbe ist, findet man bei Salzgemischen (z. B. NaCl + KCl) vor und nach dem Schmelzen Abweichungen, die aber mit der Zeit wieder verschwinden, wie bereits Ostwald gezeigt hatte. Eine Nachprüfung der Ostwaldschen Versuche an den Salzgemischen NaCl + KCl und KCl + KI, in denen chemische Vorgänge nicht möglich sind, zeigte, dass in der Tat die geschmolzenen Salzgemische eine andere Lösungswärme als die nicht geschmolzenen besitzen, dass diese Differenzen aber mit der Zeit, besonders bei mässig erhöhter Temperatur (85°), allmählich kleiner werden und ev. ganz verschwinden.

Bei 250° nähert sich die Lösungswärme der Gemische wieder allmählich der der geschmolzenen Gemische. Diese Abhängigkeit der Lösungswärme vom vorherigen Schmelzen, der Zeit und der Temperatur der Aufbewahrung, sowie dem Zerkleinerungszustande bringen natürlich in die beabsichtigten Versuche eine erhebliche Fehlerquelle hinein, die dadurch nach Möglichkeit vermindert wurde, dass die Lösungswärme zu verschiedenen Zeiten bestimmt und übereinstimmende Werte von zeitlich möglichst getrennt liegenden Versuchen ausgewählt wurden.

Zur Untersuchung kamen die Kombinationen von Li, Na, K, Cs mit Cl und J.

Bestimmt wurden die Lösungswärmen der Gemische RCl + R′J und R′Cl + RJ sowie die gleiche Grösse für die Schmelzen nach 1—8 Monaten. Folgende Tabelle enthält die Endergebnisse:

System:	Die Schmelze enthält:
Li, Na, Cl, J	6 % (LiJ + NaCl)
Li, K, Cl, J	1 % (LiJ + KCl)
Li, Cs, Cl, J	1 % (LiJ + CsCl)
Na, K, Cl, J	22 % (NaJ + KCl)
Na, Cs, Cl, J	4 % (NaJ + CsCl)
K, Cs, Cl, J	19 % (KJ + CsCl)

Demnach vereinigten sich die Halogen Cl und J überwiegend mit den ihnen hinsichtlich des Atomgewichtes nächststehenden Elementen, was mit dem oben angeführten Satz des Verf. übereinstimmt. Koppel.

601. Guertler, W. — *„Über Entglasung."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 268—279, 1904.

Nach Tammanns Untersuchungen wächst in unterkühlten Schmelzen die Kristallisationsgeschwindigkeit zuerst bis zu einem Maximum und nimmt sodann mit weiter abnehmender Temperatur schliesslich bis 0 ab. Wird demnach eine weitgehend unterkühlte Schmelze langsam erwärmt, so wächst die Kristallisationsgeschwindigkeit langsam mit der Temperatur, solange die bei der Kristallisation frei werdende Wärme die Temperatur des Glases nicht merklich erhöht. Wird aber die Wärmeentwickelung merklich, so muss dadurch wieder die Kristallisationsgeschwindigkeit wachsen, was wieder eine erhöhte Wärmeentwickelung bedingt usf. Schliesslich erfolgt sehr rasche Kristallisation, wobei ein Temperaturmaximum erreicht wird. Diesen Vorgang der Entglasung hat Tammann in bezug auf die Kristallisationsgeschwindigkeit untersucht; der Verf. beschäftigt sich mit der Wärmeentwickelung bei der Entglasung, indem er die Temperaturänderungen von unterkühlten Schmelzen bestimmt, die von aussen langsam und kontinuierlich erwärmt werden.

Geeignetes Versuchsmaterial waren Natriummetasilikat, Kobaltpyroborat $Co_2B_2O_5$, Kuprimetaborat CuB_2O_4 und Manganbiborat $MnB\,O_7$, die nicht zu geringe Kristallisationsgeschwindigkeit und erhebliche Schmelzwärme besitzen.

$Co_2B_2O_5$ und CuB_2O_4 wurden in Form von Pulvern, die beiden anderen Stoffe als klare Gläser untersucht, in die das Thermoelement eingeschmolzen war. Beim langsamen Erwärmen der Substanzen tritt bei bestimmten Temperaturen — manchmal unter heftigem Erglühen — Entglasung ein.

Dementsprechend zeigen die Temperatur-Zeitdiagramme, die für alle Substanzen für verschiedene Erhitzungsgeschwindigkeiten dargestellt sind, folgendes charakteristisches Aussehen. Zuerst langsames Steigen der Temperatur, entsprechend der äusseren Erwärmung, sodann — ziemlich plötzlich einsetzend — fast senkrechtes Ansteigen bis zu einem Maximum und hierauf langsames Abfallen bis zu einem Endwerte, der durch die äussere Wärmezufuhr bedingt ist. Die Temperaturen des plötzlichen Anstieges (b) ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

	b	s	s—b	c
Na_2SiO_3	550 ± 20°	1055°	505°	730°
$Co_2B_2O_5$	640 ± 20	1025°	385°	780°
CuB_2O_4	675 ± 15°	980°	305°	920°
MuB_4O_7	670 ± 20°	895°	225°	830°

s ist der Schmelzpunkt der Stoffe. Jedenfalls ist die Temperatur b unabhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens. Die maximale Temperatur bei der Entglasung ist in der obigen Tabelle unter c angegeben.

Der Wert von $\frac{dt}{dz}$ wird durch die Schmelzwärme und die Kristallisationsgeschwindigkeit bedingt. Erstere Grösse ist für alle untersuchten Stoffe ziemlich gleich, demnach ist der Maximalwert von $\frac{dt}{dz}$, also die Steilheit des Kurvenstückes bc oder das Zeitintervall zwischen b und c (z_c—z_b) hauptsächlich von der Kristallisationsgeschwindigkeit abhängig.

z_c—z_b betrug für CuB_2O_4 110 sec, für $Co_2B_2O_5$ 140 sec, für Na_2SiO_3 15 sec, für MnB_4O_7 20 sec.

Die kristallkernhaltigen, pulverförmig angewandten Substanzen ($Co_2B_2O_5$ und CuB_2O_4) unterscheiden sich demnach sehr von den kernlosen Gläsern.

bei denen Kernbildung erst im Gebiete grosser Kristallisationsgeschwindigkeit erfolgt.

Nach den beschriebenen Versuchen hat die Entglasung grosse Ähnlichkeit mit einer durch bestimmte Temperaturen auslösbaren explosiven chemischen Reaktion. Koppel.

602. Guertler, W. — „*Über die Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 337—354. 1904

Von den Boraten der Erdalkalien sind sehr verschiedene Typen beschrieben worden, deren Existenz zum Teil aber wieder bezweifelt worden ist. Um nun mit Sicherheit festzustellen, welche von diesen Boraten aus Schmelzen auskristallisieren, hat der Verf. die Abkühlungskurven einer grösseren Anzahl von Gemischen des Bortrioxydes mit Bariumoxyd, Strontiumoxyd und Kalziumoxyd festgestellt und daraus die Schmelzkurven der Systeme BaO — B_2O_3, SrO — B_2O_3, CaO — B_2O_3 konstruiert. Die sehr eingehende Diskussion dieser Schmelzdiagramme führt zu dem Ergebnis, dass die folgenden Borate existenzfähig sind:

	Mg	Ca	Sr	Ba
Orthoborate	3 MgO, B_2O_3	(3 CaO, B_2O_3)?	(3 SrO, B_2O_3)?	3 BaO, B_2O_3
Pyroborate	2 MgO, B_2O_3	2 CaO, B_2O_3	2 SrO, B_2O_3	2 BaO, B_2O_3
Metaborate	—	CaO, B_2O_3	SrO, B_2O_3	BaO, B_2O_3
Biborate	—	CaO, 2 B_2O_3	SrO, 2 B_2O_3	BaO, 2 B_2O_3

Die Existenz der angeführten Magnesiumborate ergibt sich aus einer früheren Arbeit des Verf. Einige von Ditte beschriebene Verbindungen konnten nicht aufgefunden werden. Die Metaborate scheinen in je zwei polymorphen Modifikationen aufzutreten.

Die hier zuerst beschriebenen Pyroborate bilden fein kristallinische marmorartige Massen. Koppel.

603. Dawson, H. M. — „*The Formation of Periodides in Organic Solvents.*" Trans. Chem. Soc., 85, p. 467—476, 1904.

It has been already shown (Dawson and Gawler, Trans. Chem. Soc., 81, p. 524, 1902) that solutions in nitrobenzene of small quantities of iodine, when saturated with potassium iodide dissolve approximately one molecular proportion of the latter for each molecule of iodine. With more concentrated iodine solutions, the proportion of potassium iodide dissolved is smaller.

Solutions saturated with iodine contain four molecules of iodine for each molecule of iodide present, and this relationship holds for a very extended series of concentrations. The existence in solution of complex periodides KI_3 and KI_9 was deduced from these experiments.

The investigation has now been extended to other organic solvents, and starting with the idea, that the nitro-group promotes the formation of the dissolved periodides, as a working hypothesis, the author has shown that other aromatic nitro-compounds — o-nitrotoluene, m-nitrotoluene, o-nitroanisole — exhibit a very similar behaviour, and under conditions

favourable to the formation of the highest possible periodide, namely, saturation of the solution with respect to iodine, the enneaiodide, KI_9, is the essential component of the solutions. When, on the other hand, he solution is saturated with respect to potassium iodide the molecular ratio I_2/KI increases rapidly with increasing concentration, accordant with the view that increasing concentration favours the formation of periodides of greater complexity.

Nitromethane solutions behave differently from the above: those saturated with potassium iodide show a smaller change in the molecular ratio I_2/KI with increasing concentration, while those saturated with iodine give little evidence of the existence to the highest periodide KI_9, the molecular ratio increasing with the concentration from 2,5 to 3.

The behaviour of nitropentane solutions appears to approximate more closely to that of solutions of the aromatic nitro-compounds.

Solid aromatic nitro-compounds were examined either by dissolving them in an inactive solvent and studying the behaviour of the resulting solution towards iodine, or by investigating the solvent capacity of their solutions in nitrobenzene. It is shown that these compounds exert an influence on the formation of soluble periodides which is in many respects similar to that of nitrobenzene.

A number of other solvents has been examined in this connection, amongst which ethyl alcohol, ethyl cyanide, ethyl acetate, ethyl bromide and isobutyl alcohol give rise to the formation of periodides, whereas hexane, benzene, toluene, methyl iodide, chloroform, bromoform, carbon tetrachloride, carbon disulphide, ethyl iodide, bromobenzene, p-chlorotoluene, benzyl chloride, and ethyl ether do not dissolve potassium iodide to any appreciable extent in presence of iodine. E. W. Lewis.

604. Dawson, H. M. and **Goodson**, E. E. — „*The Formation of Periodides in Nitrobenzene Solution. Part. II. Periodides of the Alkali and Alkaline Earth Metals.*“ Trans. Chem. Soc., 85, p. 796—807, 1904.

On extension of the experiments on nitrobenzene solutions containing iodine and potassium iodide (Dawson and Gawler, Trans. Chem. Soc., 81, p. 524, 1902; cf. These Abstracts, No. 603) to iodides of the other alkali metals, to ammonium and substituted ammonium iodides, including phenyl-, phenyldimethyl-, and tetramethyl-ammonium iodides, and to the iodides of the alkaline earth metals. The experiments consist in measuring both the solubility of the various iodides in nitrobenzene containing dissolved iodine, and the solubility of iodine in nitrobenzene containing one or other of the foregoing iodides.

In general these iodides have properties similar to those of the potassium derivative in similar circumstances. For small iodine concentrations, in solutions saturated with iodide, the molecular ratio of dissolved iodine to iodide is approximately equal to unity, indicating that triiodides of the type $M'I_3$ are, under these conditions, the essential components of the solutions.

As the iodine concentration increases, the molecular ratio I_2/iodide also increases, indicating, in all probability, the formation of periodides of gradually increasing complexity.

From the data obtained with solutions saturated with iodine it is clear that the solubility of iodine in nitrobenzene is very largely increased by the presence of iodides of the metals and substituted ammoniums

examined. In general four molecules of iodine pass into solution for each molecule of dissolved alkali, ammonium, or substituted ammonium iodide, whilst eight molecules dissolve for each molecule of the iodide of an alkaline earth metal. These results indicate that the essential components of such solutions are enneaiodides of the type $M'I_9$ or $M''I_{18}$, these probably representing the limiting type of periodide.

In the case of certain substituted ammonium radicles enneaiodides have been already isolated. Compounds of lithium iodide with nitrobenzene and o-nitrotoluene, and of sodium penta-iodide with nitrobenzene have also been isolated.

Periodides are also formed by the bromides, and to a small extent by the chlorides, of alkali metals in nitrobenzene solution.

E. W. Lewis.

605. Fedotieff, P. P. — *„Der Ammoniaksodaprozess vom Standpunkt der Phasenlehre."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 162—188 und ZS. f. angew. Chem., Jahrg. XVII, Heft 44.

Die Reaktion des Ammoniaksodaprozesses:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

stellt einen Fall reciproker Salzpaare dar. Zur Aufklärung dieses Prozesses vom Standpunkt der Phasenlehre studierte der Verf. zunächst die gegenseitige Löslichkeit der Salze mit gleichnamigem Ion bei Temperaturen von 6, 15, 20, 30 und 45^0, und stellte seine Versuche in der bekannten Weise graphisch dar. Der speziell hier untersuchte Fall liegt deshalb besonders einfach, da weder Doppelsalz- noch Hydratbildung eintritt. Bei drei Salzpaaren nimmt die Löslichkeit des weniger löslichen Salzes mit steigender Temperatur stärker ab, während beim Paar $NaCl + NH_4Cl$ die Löslichkeit des löslicheren Ammoniumchlorids bei steigender Temperatur immer weniger abnimmt. Bei der Betrachtung von drei Körpern in fester Phase — es kommen hier nur drei Körper in Betracht, da der vierte stets durch die anderen drei vertretbar ist — findet der Verf., dass Natriumchlorid und Ammoniumbikarbonat nicht koexistieren kann. Denn beide reciproke Salzpaare $NaCl + NH_4HCO_3$ und $NaHCO_3 + NH_4Cl$ können nur bei derjenigen Temperatur koexistieren, bei der deren Konzentrationsprodukte gleich sind.

Da bei den Temperaturen 30, 15 und 0^0

$$C_{NaCl} \cdot C_{NH_4HCO_3} > C_{NH_4Cl} \cdot C_{NaHCO_3}$$

gibt, so sind nur unter gegebenen Bedingungen

1. $NaHCO_3 + NH_4Cl + NH_4HCO_3$ und
2. $NaHCO_3 + NH_4Cl + NaCl$

existenzfähig. Der Verf. studierte die Isothermen der Löslichkeit dieser zwei Salzkombinationen, die für die praktische Seite des Prozesses von Bedeutung sind, und fand, dass deren erste inkongruent gesättigte Lösungen bildet, d. h. NH_4HCO_3 als Bodenkörper erscheint nicht in der Lösung, während die zweite Kombination eine kongruent gesättigte Lösung vorstellt. Bei 32^0 fällt die Horizontalprojektion des Tripelpunktes der inkongruent gesättigten Lösung der Salze $NaHCO_3 + NH_4Cl + NH_4HCO_3$ zusammen mit der Achse des Salzes NH_4Cl, d. h. es ist in Lösung nicht mehr NaCl vorhanden, in Lösung sind dieselben Salze wie im Bodenkörper, die Lösung geht bei 32^0 in eine kongruente über. Überhalb 32^0 sind nur mehr gesättigte Lösungen des Salzpaares $NaHCO_3$ und NH_4Cl möglich.

Zum Schlusse bespricht der Verf. die praktische Anwendung der theoretischen Ergebnisse.

Einerseits wird um so mehr NH_4HCO_3 sich umsetzen müssen, je mehr NaCl zugegen ist, und wird im „kongruenten Tripelpunkt" das Maximum der NH_3-Utilisation erreicht. Andererseits wird der Grad der NH_3-Utilisation erniedrigt, wenn der Einfluss der NH_4HCO_3-Masse hervortritt, womit natürlich Hand in Hand die bessere Ausnützung am Natriumsalz geht.

Im Punkte wo die Löslichkeitslinie, die der Sättigung an $NaHCO_3$ und NH_4HCO_3 entspricht, die NH_4Cl-Achse überschneidet, d. h. dort, wo statt NaCl in der inkongruent gesättigten Lösung Ammoniumbikarbonat in der Lösung erscheint, während als Bodenkörper immer $NaHCl_3$ und NH_4HCO_3 fungieren, wird die Utilisation für Natrium und Ammoniak gleich und zwar 75 %. Bei 32° erreicht dieser aequale Utilisationsfaktor den Maximalwert von 84 %, um bei höheren Temperaturen wieder zu fallen.

R. Kremann.

606. Rohland, P. — „*Über Hydrations- und Erhärtungsvorgänge.*" ZS. f. Elektrochemie, 10, p. 893—900, 1904.

Die für die Technik der Mörtelmaterialien so wichtigen Hydrations- und Erhärtungsvorgänge sind am besten von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten diskutierbar. Die Hydratationsreaktionen sind dadurch charakterisiert, dass sie eine ganze Anzahl Eigenschaften gemeinsam haben, u. a. die Beeinflussung ihrer Geschwindigkeit durch positive und negative Katalysatoren. Der Erhärtungsvorgang kommt dadurch zustande, dass eine feste Lösung, z. B. des Wassers in Gips, der Kieselsäure und Tonerde in dem nicht gebundenen Kalziumoxyd bezw. Hydroxyd bei dem Portlandzement gebildet wird.

Die Erhärtungsgeschwindigkeit des Kalkes wird durch die Anwesenheit von wenig Wasser beschleunigt, durch die von viel Wasser fast inhibiert, durch die Gegenwart von Stoffen von grosser Oberfläche (Sand) gefördert. Kalziumsilikat wird dabei nicht gebildet. Bei Hydratation des Stuck- und Estrichgipses gehen Vermehrung der Hydratationsgeschwindigkeit und Erhöhung des Lösungsdruckes, Verminderung desselben und Verzögerung der ersteren parallel (cf. Ref. 237 u. 1312 dieses Centrbl., 1904); ebenso bei der Hydratation des Portlandzementes. Das Dihydrat des Gipses wirkt hierbei als negativer Katalysator, positiv sind Na_2CO_3; $Al_2(SO_4)_3$ u. a.

Während der Sinterungsphase wird der Höhepunkt der Erhärtungsfähigkeit erreicht, während sie bei Steigerung der Temperatur und Annäherung an die Schmelzpunkte wieder abnimmt. Die stärkste Erhärtung wird erzielt, wenn möglichst viel CaO in der Form der festen Lösung mit SiO_2 und Al_2O_3 in den Zement hineingebracht wird. Die Hydratationsgeschwindigkeit ist dann gering und die Hydratation erfolgt ohne Volumenvergrösserung. Analogen Hydratations- und Erhärtungsvorgängen unterliegen Romanzemente, Puzzolane, Trasse. Auch das Ultramarin kann zu solchen, unter geringem Zusatz von anderen Stoffen, z. B. $AlCl_3$, veranlasst werden.

(Eing. 12. Febr. 1905.) Autoreferat.

607. Henri, V. — „*Recherches physico-chimiques sur l'hémolyse.*" C. R., t. 140, p. 101—104, 1905.

Au moyen de la méthode colorimétrique on trouve que

1. La vitesse d'hémolyse est indépendante de la quantité de globules rouges mis en contact avec une quantité donnée de sérum de chien.

2. Une quantité donnée de sérum de chien n'est capable d'hémolyser qu'une quantité limitée de globules rouges de poulet.
3. La vitesse d'hémolyse augmente lorsqu'on augmente la quantité de sérum; cette vitesse augmente bien plus rapidement que la quantité de sérum.
4. La vitesse d'hémolyse est très lente dans les 5 à 10 premières minutes, puis elle augmente rapidement et se ralentit ensuite régulièrement jusqu'à la fin.
5. La loi suivant laquelle se produit l'hémolyse des hématies de poulet par le sérum de chien est une logarithmique.

C. Marie.

Thermochemie.

608. Runge, C. — *„Die thermodynamischen Beziehungen."* Boltzmann-Festschrift, p. 260—265, 1904.

Bezeichnet u die innere Energie, s die Entropie, t die Temperatur, p den Druck und v das Volumen eines Körpers, so kann der zweite Hauptsatz dahin präzisiert werden, dass die rechte Seite der Relation $du = tds - pdv$ ein vollständiges Differential ist. Subtrahiert man das Differential von ts und addiert man das Differential von pv, so erhält man aus obiger Gleichung drei andere

$$d(u - ts) = d\mathfrak{F} = -sdt - pdv$$
$$d(u + pv) = d\mathfrak{T} = tds + vdp$$
$$d(u + pv - ts) = d\mathfrak{N} = -sdt + vdp,$$

worin $\mathfrak{F}$ als freie, $\mathfrak{T}$ als totale und $\mathfrak{N}$ als nutzbare Energie bezeichnet werden kann.

Unter den beiden Annahmen, dass $tds - pdv$ ein vollständiges Differential ist und dass t und p Funktionen von u und v sind, entwickelt Verf. die übrigen thermodynamischen Relationen aus obigen vier Gleichungen n übersichtlicher, symmetrischer Form.

Rudolf Schmidt.

609. Estreicher, T. — *„Über die Verdampfungswärme von Sauerstoff und von Schwefeldioxyd."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 597—608, 1904.

Die beiden Gase füllte der Verf. in kleine vor Wärmeausstrahlung nach Möglichkeit geschützte Dewarzylinder, die durch einen Kautschukpfropfen gut verschlossen waren, der ein Abflussrohr für die verdampften Gase und zwei durch eine dünne Platinspirale verbundene Elektroden trug. Zur Ermittelung der Verdampfungswärme der beiden Gase schickte der Verf. einen Strom von vier Akkumulatoren durch die in die flüssigen Gase eintauchende Spirale. Die durchgegangene Strommenge konnte mittelst eines in den Stromkreis geschalteten Silbervoltmeters gemessen werden. Durch Multiplikation der in Coulomb ausgedrückten Elektrizitätsmenge mit der an den Elektroden herrschenden Spannung in Volt erhält man die in der Platinspirale entwickelte Wärmemenge in Joule. Die Menge des durch diese Wärme verdampften Gases wurde durch Aufsaugen in einem Gasometer ermittelt. Aus diesen Versuchsdaten ermittelte der Verf. die Verdampfungswärme von Schwefeldioxyd zu 95,6 kal, die von Sauerstoff zu 57,8 kal. Im weiteren hofft der Verf. die Ungewissheit bezüglich der Verdampfungswärmen der Luft und ihrer Bestandteile aufzuklären.

R. Kremann.

610. Quartaroli, A. — „*Alcuni raffronti thermochimici.*" (Einige thermochemische vergleichende Betrachtungen.) Gazz. Chim. Ital., 34, I, p. 293 bis 323, 1904.

Die hauptsächlich theoretische Betrachtungen enthaltende Arbeit lässt sich nicht in Kürze wiedergeben. G. Just.

Elektrochemie.

611. Rothé, E. — „*Sur la polarisation des électrodes.*" Journ. de Phys. (4), t. III, p. 661—695, 1904. C. Chéneveau.

612. Bloch, E. — „*L'ionisation par le phosphore et par les actions chimiques.*" Journ. de Phys. (4), t. III, p. 913—927, 1904.

Mémoires déjà analysés au Centralblatt, t. I, p. 602 et p. 647.
C. Chéneveau.

613. Richard, A. — „*Contribution à l'Etude des dérivés halogènés des acétones de la série grasse.*" Thèse de la faculté des Sciences de Paris. 92 p., Décembre 1904.

Les résultats obtenus dans ce travail peuvent être résumés de la manière suivante:

1. L'électrolyse des trois acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, en présence de l'acétone ordinaire, fournit une méthode simple et pratique de préparation des donnés halogènés monosubstitués de cette acétone.

   Les rendements sont très bons pour les dérivés chlorés et bromés et sont au contraire faible pour le dérivé monoiodé.
2. La méthode électrolytique, convenablement conduite, permet de préparer, à l'exclusion de tout autre corps, le dérivé monosubstitué, ce qui évite de longues et pénibles distillations fractionnées.
3. La distillation de ces corps, sous pression réduite et en présence d'eau permet d'éviter une décomposition plus ou moins grande de ces corps par la chaleur, et donne en même temps la possibilité de déterminer la courbe des tensions de vapeur.
4. La méthode électrolytique a été généralisée et étendue à quelques homologues supérieurs de l'acétone, savoir: la méthyl-éthyl-cétone, la méthyl-propyl-cétone, la diéthylcétone, ainsi qu'à une dicétone l'acétylacétone.

   Les résultats ont été de même nature; ici encore on n'a obtenu que des dérivés monosubstitués; toutefois il s'est formé dans divers cas des isomères qu'il n'a pas été possible de caractériser nettement.
5. L'étude de l'action de l'hydrogène naissant sur ces composés a permis de voir que les dérivés bromés sont plus sensibles à l'action de l'hydrogène que les dérivés chlorés, et par suite il faut éviter de laisser dégager ce gaz dans le compartiment ou se produit la réaction de substitution.
6. L'électrolyse de l'iodure de potassium en liqueur alcaline a permis de préparer l'iodoforme pur avec toutes les acétones étudiés sauf l'acétylacétone.
7. Le dosage des acides volatils formés dans ces électrolyses a permis de donner la formule de la réaction dans les différents cas étudiés.

Dans une note additionnelle l'auteur étudie la distillation de mélanges de monochloracétone et d'eau et en déduit la tension de vapeur de la monochloracétone à diverses températures. C. Marie.

614. **Fischer,** Arthur. — *„Über die elektrolytische Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen nebst einem Anhange über die Trisulfidmethode des Antimons."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 363 bis 417, 1904.

Die der Antimonbestimmung durch Elektrolyse nach Classen infolge des Auftretens der Polysulfide anhaftenden Nachteile haben den Verf. im Classenschen Institute veranlasst, eine Durchprüfung dieser wichtigen elektroanalytischen Methode vorzunehmen und dieselbe durch Mitanwendung von Reduktionsmitteln zu verbessern.

Dasselbe unternahm Verf. für die Elektrolyse des Zinns aus der Sulfosalzlösung, die für dessen elektrolytische Trennung von Antimon in Betracht kommt. Da auch hier die Polysulfide von Nachteil sind, so verwendet Verf. bei dieser Elektrolyse gleichfalls Reduktionsmittel. Von Einfluss auf die Beschaffenheit dieses Metalls ist insbesondere das Kathodenmaterial. Die besten Bedingungen für die Reduktion sind: Verzinnte Platinkathode, 2,4 bis 4,0 Volt, 0,8—1,4 Amp., 50—60°, 3—4 Stunden Dauer und Natriumsulfit als Reduktionsmittel.

Das Antimon kann direkt auf Platin niedergeschlagen werden. Die Bedingungen für die exakte Reduktion sind: 1,2—1,7 Volt, 1,0—1,2 Amp., 60—70°, 2 Stunden Dauer und Cyankalium als Reduktionsmittel. Verf. untersucht ferner den Einfluss der Wertigkeit des Antimons auf den Verlauf der Reduktion und prüft das elektrochemische Äquivalent dieses Metalles nach. Dasselbe ist im Natriumsulfantimonit $\frac{Sb}{3}$, im -Sulfantimoniat $\frac{Sb}{5}$. Fünfwertigkeit des Metalles begünstigt die Umkehr der Fällreaktion, Dreiwertigkeit verhindert bezw. erschwert jene. Der Einfluss der Wertigkeit des Antimons bei der Fällung ist bisher nicht beachtet worden. Verf. erklärt durch denselben die Abweichung in den Befunden der älteren Autoren.

Auch für die Trennung des Antimons vom Zinn nach Classen ist die Valenz des Antimons von Einfluss. Bei Dreiwertigkeit kommt man ohne Reduktionsmittel aus. Die Bedingungen sind: Elektrolyt mit Na_2S bei 50° gesättigt, Spannung $\gtrless$ 0,9 Volt, 50—60°, 3—4 Stunden Dauer. Im Falle per Fünfwertigkeit ist ein Reduktionsmittel erforderlich. Die Bedingungen sind alsdann: Elektrolyt bei 30° mit Na_2S gesättigt, Spannung $\gtrless$ 1,10 Volt, 30°, 7 Stunden Dauer oder über Nacht.

Verf. sucht die Natur und den Einfluss des Lösungsmittels auf die Fällung und Trennung der beiden Metalle physikalisch-chemisch zu erklären. Er bestimmt die Potentiale beider Metalle und der Wasserstoffelektrode gegen die verschiedenen alkalischen und sulfalkalischen Lösungsmittel. Letztere lassen sich demzufolge nach ihrer Brauchbarkeit für die Trennung in die Reihe bringen: $NaOH + n$, Na_2S konz. Na_2S verd. $NaSH$ und $(NH_4)_2S$.

Das Potential der H-Elektrode gibt dem Verf. gewissen Aufschluss über den Grad der Hydrolyse der konzentrierten Natriumsulfidlösung, der nach Ansicht des Verf. für die Trennung in Betracht kommt und den Zusatz von Natronhydrat bedingt.

Zum Schluss tritt Verf. durch Analyse des analytisch hergestellten Antimonsulfids der wieder aufgetauchten Ansicht entgegen, dass die Trisulfidmethode des Antimons der elektrolytischen an Genauigkeit überlegen sei. Nach des Verf. Analysen enthält das analytisch gewonnene Antimonsulfid mehr Antimon und entsprechend weniger Schwefel, als der Formel Sb_2S_3 entspricht. Die Gründe hierfür bedürfen noch der Aufklärung.

Autoreferat.

615. Fischer, Arthur und **Boddaert,** R. J. — *„Die elektrolytische Fällung der Metalle unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten mit Berücksichtigung der wichtigeren.“* (XX. Mitteilung über Elektroanalyse aus dem elektrochem. Institute der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.) ZS. f. Elektrochemie, X, p. 945—953, 1904.

Die Verff. berichten über ihre im Aachener Institute für Elektrochemie auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Classen angestellten Versuche über die Schnellfällung der wichtigeren Metalle durch Elektrolyse. Sie ziehen in Betracht: Nickel, Zink, Kupfer, Wismuth, Kadmium, Bei, Silber, Quecksilber, Antimon und Zinn.

Die Versuche bestätigen die ausserordentliche Beschleunigung der Metallfällungen unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten und Verwendung abnorm hoher Stromstärken und decken sich in dieser Hinsicht mit den früher erschienenen Angaben Exners

Für die Metalle Nickel, Zink, Kupfer, Blei, Silber und Quecksilber ist die Schnellmethode auch in bezug auf Genauigkeit durchaus empfehlenswert für die Praxis, während die Methode für die Metalle Wismuth, Cadmium. Antimon und Zinn noch durchgearbeitet werden muss.

Die Verff. geben für jedes Metall die genauen Versuchsbedingungen an. Erwähnt sei hier nur, dass die Stromstärken für die verschiedenen Metalle zwischen 3 und 10 Amp., die Spannungen zwischen 2 und 9 Volt und die Temperaturen zwischen 20 und 90° liegen.

Nach Ansicht der Verff. sind komplexe Salze für die Schnellmethode weniger geeignet. Am Schluss wird ein vom erstgenannten Autor konstruiertes Rotationsstativ für die Rührelektrolyse beschrieben. Weitere Versuche über den Gegenstand mit besonderer Berücksichtigung von Metalltrennungen aus dem genannten Institute stehen zu erwarten.

Autoreferat (Fischer).

616. Bodländer, G. und **Idaszewski,** Kasimir S. — *„Versuche über das elektrolytische Verhalten von Schwefelkupfer.“* ZS. f. Elektrochem., XI. p. 161—182, 1905.

Die in einem elektrischen Widerstandsofen angestellten Versuche ergaben zunächst, dass Schwefelkupfer bei 1091° C. schmilzt, sich in flüssigem Zustand in Kupfer auflöst, im festen dagegen nicht. Die Verff. zeigen sodann, dass, entgegen neueren Untersuchungen, aber in Übereinstimmung mit älteren Versuchen von Hittorf, Cu_2S im festen Zustand ein Elektrolyt und ein bei Zimmertemperatur schlechter Leiter der Elektrizität ist. Mit steigendem CuS-Gehalt nehmen beide Eigenschaften ab und können sogar ganz aufgehoben werden. Daher gibt auch geschmolzenes Schwefelkupfer bei einer Elektrolyse im U-Rohr wegen zu grosser Depolarisation keine Zersetzungsprodukte. Während geschmolzenes Schwefelnatrium bei 1,62 Volt durch den Strom zerlegt wird, geschieht dies bei geschmolzenem Schwefelkalium bei 1,65 Volt. Im flüssigen Zustande sind Schwefelkupfer und Schwefelnatrium begrenzt mischbar, in dem bis zu einer gewissen Konzentration Cu_2S in Na_2S gelöst wird und umgekehrt Na_2S in Cu_2S. Hierbei

liess sich eine neue Verbindung NaCuS in kleinen stahlblauen Nadeln isolieren.

Ferner wurde das erste Beispiel eines komplexen Anions im Schmelzfluss konstatiert, indem gezeigt wurde, dass bei der Elektrolyse von Cu_2S in Na_2S Kupfer als komplexes Anion nach der Anode wandert, wo es sich anreichert, während an der Kathode Kupfer nur sekundär abgeschieden wird. Die Verff. unterziehen die verschiedenen technischen Verfahren zur Kupfergewinnung einer eingehenden Besprechung und erklären es auf Grund ihrer experimentellen Ergebnisse als aussichtslos, Kupfer durch Elektrolyse von reinem Cu_2S oder einer Schmelze von $NaS + x\,{}^0/_0\ Cu_2S$ technisch gewinnen zu können.

Elektrochem. Labor. d. Hochschule zu Braunschweig.

R. Lucas.

617. Tribot, J. et **Chrétien,** H. — *„Sur un hydrate colloïdal de fer obtenu par électrodialyse et sur quelques unes de ses propriétés.“* C. R., t. 140, p. 144—146, 1905.

On peut aider à la dialyse en employant un faible courant et de cette manière on arrive à un hydrate colloïdal plus pur (contenant moins de HCl).

C. Marie.

618. Vanzetti, L. und **Coppadoro,** A. — *„Sintesi elettrolitica dell' acido glutarico.“* (Elektrolytische Synthese der Glutarsäure.) Gazz. Chim. Ital., 34, I, p. 154—161, 1904.

Die Verff. gelangen zur Glutarsäure durch Elektrolyse einer konzentrierten Lösung enthaltend die Kaliumsalze der Äthyläther von Malonsäure und Bernsteinsäure. G. Just.

619. Coppadoro, A. und **Bonazzi,** J. — *„Sull' impiego degli elettrodi di grafite Acheson nelle elettrolisi.“* (Über die Anwendung der Acheson-Graphitelektroden bei den Elektrolysen.) Ann. Soc. chim. di Milano, 10, Heft 7—8, Sitz. des 19. Nov. 1904.

Die Verf. führen Versuche über den Aschengehalt, den spezifischen Widerstand, die Porosität und die Angreifbarkeit während der Elektrolyse an verschiedenen Typen Achesonschen Graphits auch in Vergleich mit den Kohlenelektroden von Lessing (Nürnberg) aus. Die Resultate zeigen wiederum, dass die Achesonschen Elektroden unter allen Umständen bei elektrochemischen Prozessen den anderen vorzuziehen sind.

Mailand, Elektrochem. Inst. des Polytechnikums.

M. G. Levi.

Photochemie einschl. Photographie.

620. Deslandres, H. — *„Groupes de bandes négatifs de l'air avec une forte dispersion. Variation du spectre avec la pression.“* C. R., t. 139, p. 1174—1180, 1904.

Etude particulière du groupe correspondant au pôle négatif.

L'augmentation de pression fait apparaître de nouvelles raies. Ce phénomène soulève un nombre considérable de questions à répondre, et qui exigeront de nouvelles recherches expérimentales, effectuées sur tous les gaz ou à des appareils plus puissants, et à des pressions plus grandes.

C. Marie.



621. **Precht**, J. — *„Löslichkeit des latenten, primär fixierten Bildes in Salpetersäure.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 413—415, 1905.

Verf. hält seine von anderer Seite bestrittene Angabe, dass ein auf Bromsilberkollodium erzeugtes Bild nach primärer Fixierung von Salpetersäure nicht zerstört wird, aufrecht. K. Schaum.

622. **Englisch**, E. — *„Über den Albertversuch und die sog. Photobromidreaktion.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 415—419. 1904.

Verf. bespricht den „Albertversuch“, d. h. die Positivherstellung durch Baden einer belichteten Kollodplatte in Salpetersäure und nachherige diffuse Belichtung.

Die von Precht (vgl. vorstehendes Ref.) gefundene Schwerlöslichkeit des nach primärer Fixierung verbleibenden latenten Bildes in Salpetersäure wird bestätigt; gegenteilige Behauptungen sind auf Anwendung chlorhaltiger Säure zurückzuführen. K. Schaum.

623. **Hertzsprung**, E. — *„Notiz über die spektrale Veränderlichkeit der Gradation von Bromsilbergelatineplatten.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 419—422, 1905.

Verf. entwickelt eine Formel, welche aus dem Extinktionskoëffizienten der Bromsilbergelatine für eine bestimmte Wellenlänge und aus der Dicke der Schicht den relativen Gradationskoëffizienten zu ermitteln gestattet. Ein Beispiel zeigt die Berechnungsweise, eine Kurventafel die Beziehungen zwischen den auf diesem Wege berechneten und den von Abney experimentell gefundenen Gradationskoëffizienten. K. Schaum.

624. **Liesegang**, R. Ed. — *„Beitrag zur Frage nach der Haltbarkeit der Silberdrucke.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 360—361, 1904. K. Schaum.

625. **Precht**, J. und **Stenger**, E. — *„Aus der Praxis der Dreifarbenphotographie.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 410—413, 1905.

Die Verff. empfehlen die Ermittelung des Belichtungsverhältnisses für die drei Filter nicht bei Tageslicht, sondern bei indirekter Bogenlampenbeleuchtung vorzunehmen. Auf diese Weise haben die Verff. für eine Reihe von Filtern und farbenempfindlichen Platten das Belichtungsverhältnis und die relative Blauempfindlichkeit der Schichten gegeneinander bestimmt; die Resultate sind in zwei Tabellen mitgeteilt.

K. Schaum.

Chemie.

626. **Moissan**, H. — *„Die anorganische Chemie und ihre Beziehung zu den anderen Wissenschaften.“* Elektrochem. ZS., 11, p. 231—234. 1905.

In Fortführung der Kennzeichnung des Hauptentwickelungsganges der anorganischen Chemie erwähnt der Verf. die in neuere Zeit fallende Erweiterung des zugänglichen Temperaturgebietes, die von den Untersuchungen Pictets, v. Olszewskis und v. Wroblewskis einerseits und den Forschungen des Verfs. am elektrischen Ofen andererseits ihren Ausgang nahm. Die anorganische Chemie steht mit der organischen, aber auch mit der biologischen Chemie, sowie mit Physik, Mineralogie, Geologie, dann mit allen Zweigen der industriellen Technik und vornehmlich mit der Landwirt-

schaft in nahem Zusammenhange. Es wird keine Wissenschaft ihrer auf die Dauer entraten können. Die fundamentale Methode der wissenschaftlichen Forschung ist das Experiment. „Die Chemie ist eine durchaus experimentelle Wissenschaft.“ E. Abel.

627. Danne, J. — „*Sur un nouveau minéral radifère.*“ C. R., t. 140, p. 241—243. 1905.

L'auteur signale la présence du radium (environ un centigramme par tonne) dans certains minéraux d'Issy—l'Évêque (Saône-et-Loire).

C. Marie.

628. Bertrand, Gabriel. — „*Sur la synthèse et la nature chimique de la sorbiérite.*“ C. R., t. 139, p. 983—986, 1904.

La sorbiérite et la d.-idite sont un seul et même corps ainsi que le montrent les constantes physiques citées.

La structure de la sorbiérite est ainsi fixée. C. Marie.

629. Guertler, W. — „*Über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluss.*“ ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 225–253. 1904.

Über die Einwirkung von Metalloxyden auf geschmolzenes Borsäureanhydrid liegen bisher systematische Untersuchungen nicht vor.

Die Versuche des Verf., die bei 1350—1450° ausgeführt wurden, erstrecken sich auf fast alle Metalloxyde. Nur in sehr geringen Mengen löslich oder unlöslich sind bei der angegebenen Temperatur:
BeO, Al_2O_3, Cr_2O_3, Y_2O_3, SiO_2, ZrO_2, ThO_2, SnO_2, MoO_2, WoO_2, UO_2, U_3O_8.

Die übrigen untersuchten Oxyde lösen sich im überschüssigen B_2O_3 völlig auf. Bei allen Versuchen wurde höchstens die der Borsäure äquivalente Basismenge (1 B_2O_3, Al_2O_3, 2 B_2O_3 : 3 CaO etc.) verwendet. Ihrem Verhalten nach lassen sich die Oxyde in 3 Gruppen einteilen.

1. Gruppe: Li_2O, K_2O, Na_2O, Rb_2O, Cs_2O, Tl_2O, Ag_2O lösen sich stets klar auf und erstarren beim Abkühlen entweder bei hohem Oxydgehalt homogen kristallinisch, bei hohem B_2O_3-Gehalt als homogene klare Gläser.

2. Gruppe: Cu_2O, PbO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, As_2O_3, TiO_2, MoO_3, WO_3, V_2O_5. Bei höheren Temperaturen bilden sich klare homogene Schmelzen, die sich aber — in bestimmtem Konzentrationsintervall — unter Bildung einer Emulsion beim Abkühlen entmischen. Ausserhalb dieses Intervalles bilden sich Gläser, die in Wasser unlöslich sind, wenn das Oxyd unlöslich ist.

   Beim Bleioxyd findet Entmischung statt, wenn 0,0008 bis 0,0725 Äquivalente $(PbO)_3$ auf 1 B_2O_3 vorhanden sind. Die höchste Temperatur bei der Schichtbildung ist ca. 630° bei 0,04 Äquivalenten Bleioxyd. Alle anderen Gemische (über 0,075 PbO) erstarren homogen.

3. Gruppe: CaO, SrO, BaO, MgO, ZnO, CdO, MnO, FeO, CoO, NiO, Ce_2O_3, La_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3. Während bei oxydreichen Gemischen klare homogene Schmelzen bei hohen Temperaturen auftreten, die beim Abkühlen zu verschiedenen Boraten oder Gemischen derselben kristallisieren, findet in borsäurereichen Mischungen — auch bei der höchsten erreichten Temperatur — Bildung zweier Flüssigkeitsschichten statt, von denen die obere

— mit mehr als 98,86 Äq.-% B_2O_3 — als trübes Glas erstarrt und die untere entweder beim Erstarren ein klares Glas oder in Glas eingebettete Boratkristalle liefert. Die sehr eingehende Untersuchung der unteren Schicht führte zur Isolierung einer großen Anzahl von Boraten.

Orthoborate wurden isoliert bei MgO, CoO, NiO, ZnO, CdO, BaO, SrO, CaO, MnO. Pyroborate ($2 R''O \cdot 3 B_2O_3$) bilden MgO, CoO, NiO, BaO, SrO, CaO; ein Sesquiborat ($3 ZnO, B_2O_3$) existiert nur beim Zink. Metaborate finden sich bei CuO, CdO, BaO, SrO, CaO, MnO, Ce_2O_3, Di_2O_3, Gd_2O_3, Su_2O_3, La_2O_3 und schliesslich existieren noch Biborate von Mn, Sr, Ca. Die Eigenschaften dieser zum großen Teil neu dargestellten Borate müssen im Original nachgesehen werden. Ebenso sei wegen der Mischbarkeitsgrenzen auf die Zahlen und die übersichtliche graphische Darstellung im Original verwiesen. Koppel.

630. Dakin, H. D. — *„The Fractional Hydrolysis of Amygdalinic Acid. iso Amygdaline.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1512—1520: 1904.

Amygdalin, the parent substance of amygdalinic acid which is prepared from it by the action of barium hydroxide, yields on hydrolysis with hydrochloric acid l-mandelic acid.

Amygdalinic acid, on complete hydrolysis, yields inactive mandelic acid, but is was found on fractional hydrolysis that the mandelic acid liberated in the early stages was strongly dextrorotatory, whilst the acid liberated towards the close of the reaction was laevorotatory; the author has succeeded in isolating both acids from the products of hydrolysis.

The two forms of amygdalinic acid, from which the d- and l-mandelic acids are respectively derived, not being optical antipodes, a difference in their rates of hydrolysis was to have been expected.

E. W. Lewis.

631. Binet du Tassoneix. — *„Sur la réduction par le bore amorphe des oxydes du manganèse et la préparation d'un nouveau borure de manganèse.“* C. R., t. 139, p. 1209—1211, 1904.

La réduction des oxydes de manganèse par le bore à la température du four électrique donne le borure MnB. C. Marie.

632. Ruppin, E. — *„Zweiter Beitrag zur Bestimmung und Verwertung des Gasgehaltes des Meerwassers.“* Separatabdr. a. „wissensch. Meeresuntersuchungen“ herausg. von der Kommission z. Untersuchung der deutschen Meere in Kiel und der Biolog. Anst. auf Helgoland, Abt. Kiel, Neue Folge, Bd. 8, p. 127—134 und Taf. 3, 1904.

Der Verf. erwähnt zunächst eine kleine Verbesserung an seiner früher beschriebenen Methode (siehe dieses Centralbl, Bd. 1, p. 405) zur Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase. Statt der etwas unsicheren Entwickelung vom Wasserstoff zum Austreiben der letzten Spuren CO_2, verwendet der Verf. nunmehr Sauerstoff, den er aus Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung mit $FeCl_3$ als Katalysator sich entwickeln lässt.

Was die Verwertung der gefundenen analytischen Zahlen betrifft, so kann dem N_2-Gehalt keine besondere Bedeutung beigemessen werden, da er innerhalb der Fehlergrenzen mit der N_2-Menge, die sich an der Meeresoberfläche bei bestimmten Temperaturen und Druck lösen kann, übereinstimmt; obwohl durch die Zersetzung der Nitrite durch Bakterien, wie Verf. zeigte, sich leicht ein N_2-Überschuss einstellen könnte.

Dagegen zeigt der O_2-Gehalt auffällige Schwankungen, die in Beziehung zu den Schwankungen der Temperatur und des Salzgehaltes gebracht werden können. (Speziell untersucht in der Danziger Bucht und im Bornholmtief.) Der Versuch des Verfs., die Geschwindigkeit der O_2-Abnahme als eine monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeit aufzufassen, bei der die den Sauerstoff verbrauchende organische Substanz durch Diffusion als konstant angenommen werden kann, ergab für bestimmte Zeitintervalle keine befriedigend übereinstimmende Konstanten. d'Ans.

633. Pannain, E. — „*Sulla determinazione quantitativa dei persolfati.*" (Über die quantitative Bestimmung der Persulfate.) Gazz. Chim. Ital., 34, I, p. 500—504, 1904.

Die meisten der bekannten Methoden zur Bestimmung der Persulfate begegnen gewissen Einwänden. Der vom Verf. eingeschlagene neue Weg ist folgender: er bringt Persulfat in Lösung zusammen mit einem Salz des Hydrazins und Alkali; das durch letzteres in Freiheit gesetzte Hydrazin wirkt reduzierend auf das Persulfat unter Entwickelung einer entsprechenden Quantität freien Stickstoffs, der im Lungeschen Nitrometer bestimmt wird. Die Reaktion ist folgende:

$$2\ K_2S_2O_8 + N_2H_4,\ H_2SO_4 + 6\ KOH = 5\ K_2SO_4 + N_2 + 6\ H_2O.$$

Wegen der bei der Reaktion auftretenden Wärme muss gekühlt werden.

G. Just.

634. Llord y Gamboa, Ramón. — „*Determinación cuantitativa del fluor por pérdida de peso, su aplicación a las aguas minerales y demás productos naturales é industriales.*" (Die quantitative Bestimmung des Fluors durch Gewichtsverlust und die Anwendung dieser Methode auf Mineralwässer und andere Produkte der Natur und Industrie.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 200—212, Madrid, 1904.

Der Verf. hat seine in ihrem Prinzip bereits kurz angegebene Methode der Fluorbestimmung (Physikal.-chem. Centralbl., I, Ref. No. 1167) auf verschiedene Natur- und Kunstprodukte angewendet, und zwar sind die von ihm erhaltenen Resultate, was Genauigkeit, Empfindlichkeit, Bequemlichkeit und Schnelligkeit des Verfahrens anbelangt, als recht gut zu bezeichnen. Bemerkt sei noch, dass die zu untersuchende fluorhaltige Substanz keine anderen durch Schwefelsäure unter Gasentwickelung zersetzbare Bestandteile (CO_2, HCl etc.) enthalten darf und andererseits von der Säure leicht angegriffen werden muss; sollte das Letzterwähnte nicht der Fall sein, so muss das Fluor in eine angreifbare Verbindung (CaF_2) übergeführt werden.

Werner Mecklenburg.

Varia.

635. Fischer, Martin H. und **Ostwald**, Wolfgang. — „*Zur physikalisch-chemischen Theorie der Befruchtung.*" Pflüg. Arch., 106, p. 229—266, 1905.

Der wesentlichste morphologische Teil der Befruchtung ist die Bildung der Astrosphären (den sog. Zentralkörper umgebende, in der Prophase einer Kernteilung sich bildende feine Fäden, Ref.), weil derjenige Vorgang, welcher den Anstoss zur Entwickelung des Eies gibt. Das Protoplasma des Eies ist aufzufassen als physikalisches Gemisch verschiedener kolloidaler Lösungen (Hydrosole), besonders zweier, des Enchylema und

des Hyaloplasmas, in welchen Salze gelöst sind und ist deshalb den physikalisch-chemischen Gesetzen für Kolloide unterworfen. Verfasser suchen nun den Nachweis zu erbringen, dass sämtliche Mittel, durch welche eine Astrosphärenbildung im Ei oder eine Befruchtung hervorgerufen werden kann, Mittel sind, durch welche ein Sol von der ungefähren Beschaffenheit des Eiplasmas zur Gelbildung veranlasst werden kann und umgekehrt auch fast ausnahmslos alle Methoden der physikalischen Chemie zur Gelbildung mit Erfolg zur Herbeiführung der Befruchtung entweder normalerweise benutzt oder aber künstlich verwendet werden können.

Die Bildung der Astrosphären im Ei ist nach Ansicht der Verff. identisch mit einer lokalisierten und orientierten Gelbildung. Bewiesen wird dies dadurch, dass es möglich ist, dieselben komplizierten Strukturen mit denselben Mitteln wie am Ei künstlich in nichtorganisierten, zum Teil aber chemisch sehr ähnlichen Kolloiden hervorzurufen. Ausserdem besteht in der Entstehungsgeschwindigkeit der künstlichen wie der durch Spermatozoen hervorgebrachten Astrosphären eine auffällige Übereinstimmung.

An den einzelnen, bisher bekannten Befruchtungsmodis, den natürlichen wie den parthogenetischen, werden die einzelnen bisher beobachteten Tatsachen auf ihre Übereinstimmung mit der Theorie geprüft und diese dadurch bestätigt. Verff. beabsichtigen in einer nächsten Abhandlung die Theorie der Zellteilung auf Grund der Gesetze für kolloidale Lösungen und der Oberflächenspannung zu entwickeln. H. Aron.

636. Wiedemann, E. — *„Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften.“* Sitzungsber. d. physik.-med. Sozietät in Erlangen, Bd. 36. S. 309, 1904.

Der Verf., dem als Orientalist Herr Prof. Dr. Jacob in Erlangen zur Seite stand, behandelt teils physikalische, teils chemische Gegenstände in seinen Beiträgen. Von letzteren kommen zur Besprechung die Erwärmung beim Zusammentreffen der aus Vitriolen entweichenden Dämpfe, d. i. der Schwefelsäure mit Wasser, einzelne Bemerkungen über die Beziehungen zwischen Alchemie und Astrologie und besonders eingehend die Anschauungen arabischer Gelehrten über die Metallverwandlung. Aus den Quellen ergibt sich, dass eine grosse Anzahl der damaligen Philosophen diese als nicht möglich ansah. Weitere Beiträge sollen folgen. Autoreferat.

637. Fischer, E. — *„Verwendung von Quarzgefässen für Vorlesungsversuche.“* Chem. Ber., 37, p. 4603—4605, 1904.

Der Verf. empfiehlt zu Demonstrationszwecken statt der Platingefässe Quarzgefässe, vor allem zur Demonstration der Sauerstoffentwickelung aus Salpeter und Schwefelsäure, sowie zur Wasserbildung, da vor allem der Zuschauer die im Innern stattfindenden Vorgänge beobachten könne.

R. Kremann.

638. Zehnder, L. — *„Ein Volumenometer für grosse Temperaturintervalle.“* Ann. d. Phys. 15, p. 328—343, 1904.

Der Verf. hat in einer früheren Veröffentlichung (Ann. d. Phys. 10. p. 40, 1902) die Beschreibung eines Volumenometers gegeben, mit dem sich gute Dichtebestimmungen sehr geringer Substanzmengen bei Zimmertemperatur ausführen lassen. Er hat die Einrichtung nun dahin modifiziert, dass das Volumenometer für Temperaturen von 0° bis über 100° brauchbare Resultate liefert. Betreffs der Einzelheiten der Konstruktion muss auf die Abhandlungen selbst verwiesen werden. Rudolf Schmidt.

Bücherbesprechungen.

639. Wiedemann, Eilhard und **Ebert,** Hermann. — *„Physikalisches Praktikum. Mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden.“* 5. verbess. u. vermehrte Aufl., XXX u. 590 S. Mit 366 Abbild. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1904. Preis geb. 11 Mk.

Dies „Physikalisches Praktikum“ ist zunächst für Studierende bestimmt, die, ehe sie an schwierigere Messungen in den einzelnen Gebieten gehen, sich einen Überblick über die wichtigsten Messmethoden der gesamten Physik und physikalischen Chemie verschaffen müssen, und soll es ihnen ermöglichen, auch ohne umfangreichere Vorkenntnisse physikalische Messungen und damit zusammenhängende Versuche auszuführen. Daher ist jedem Abschnitt eine Einleitung vorausgeschickt, in welcher die allgemeinen Gesetze, die in ihm zur Anwendung kommen, erörtert und die Grössen, die gemessen werden sollen, definiert sind. Dadurch wird es ermöglicht, auch ohne Zuhilfenahme eines besonderen Lehrbuches sich auf die auszuführenden Messungen vorzubereiten.

In dieser sehr zweckmässigen, für das vorliegende Praktikum charakteristischen Anlage und in der leicht verständlichen Art der Darstellung ist wohl die Vorliebe besonders der Studenten für dasselbe begründet, welche die Physik als Hilfswissenschaft betreiben, und gerade diesen sei es daher besonders empfohlen. Wie sehr das Buch allgemein geschätzt wird, bekundet auch zur Genüge die Tatsache, dass es jetzt bereits in der fünften Auflage vorliegt. Rudolphi.

640. Thomson, J. J. — *„Elektrizität und Materie.“* Autorisierte Übersetzung von G. Siebert. („Die Wissenschaft“, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, Heft 3.) 100 S. mit 19 Abb. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1904. 3 Mk.

Die vom Verf. im Mai 1903 an der Yale-Universität gehaltenen Sillimanvorlesungen über „Electricity and Matter“ sind nunmehr in deutscher Übersetzung erschienen. Sie behandeln in 6 Kapiteln zunächst die Eigenschaften der Faradayschen Kraftlinien, die Natur der elektrischen Ladungen, welche den Anfang und das Ende dieser Linien bilden, und entwickeln daran anschliessend die neuen Vorstellungen, welche sich der Verf. über die Konstitution der Materie gebildet hat; den Schluss bildet eine Besprechung der radioaktiven Substanzen. Im einzelnen sind die Kapitelüberschriften:

1. Darstellung des elektrischen Feldes durch Kraftlinien;
2. Elektrizität und gebundene Masse;
3. Wirkungen der Beschleunigung der Faradayschen Röhren;
4. Die atomistische Struktur der Elektrizität;
5. Die Konstitution des Atoms;
6. Radioaktivität und radioaktive Substanzen.

Die Darlegungen enthalten in gedrängter Kürze eine Fülle neuer Betrachtungen und suchen unsere Anschauungen über das Wesen der Elektrizität mit besonderer Gründlichkeit an die Resultate der neuesten Forschung zu knüpfen. Weniger trifft das letztere allerdings auf das ein Drittel des ganzen Buches einnehmende fünfte Kapitel zu, in dem der Verf. ein Bild zeichnet von der Konstitution der Materie, wie es seiner auf Grund der Erkenntnis von der Struktur der Elektrizität gewonnenen Vorstellung

entspricht. Wenn wir uns danach als Bestandteile der ein Atom konstituierenden Ursysteme eine gewisse Zahl negativer Korpuskeln vorzustellen haben, die von einer grösseren, eine äquivalente positive Ladung tragenden Kugel umgeben sind, so gelingt es zwar in sehr eleganter Weise, eine gewisse Zahl bekannter Eigenschaften der Atome, wie z. B. die elektropositive oder elektronegative Natur derselben, die Lichtemission nach Serien, die im System von Mendelejeff und Lothar Meyer ausgesprochene Periodizität oder die Fähigkeit oder Unfähigkeit, leicht chemische Verbindungen einzugehen, unter diesem Bild zu vereinigen, wenn wir die Anordnung der Korpuskeln auffassen in analoger Weise, wie es Mayer für frei bewegliche Magnetpole variabler Zahl gezeigt hat, und wenn wir den einzelnen Atomgattungen die weitere Eigenschaft zuschreiben, dass sie in genau einer solchen Weise befähigt sind, negative Korpuskeln zu emittieren oder von aussen aufzunehmen, wie es durch die beobachtete Grösse der sog. chemischen Affinität gefordert wird. Demgegenüber muss indes hervorgehoben werden, dass bis jetzt kaum ein experimentelles Resultat vorliegt, welches diese besonderen Annahmen nahelegt, und dass auch die Einführung eines relativ grossen Volumens für ein positives Elementarquantum keine Forderung der Beobachtung ist, so dass die gegebenen Vorstellungen zum mindesten den noch unbekannten Tatsachen vorauseilen, während sie auf der einen Seite bekannte Tatsachen, wie die Absorption der Kathodenstrahlen, unberührt lassen.

Jedenfalls aber gibt das Buch eine Fülle von Anregung und braucht daher wohl kaum besonders empfohlen zu werden. A. Becker.

641. Wright, J. — *„Electric Furnaces and their Industrial Applications.“* London, Archibald Constable & Co. Ltd., 1904, pp. 288. Price 8/6 net.

The chief fault that we have to find with this very useful little book is that it is by no means free from the undesirable features that are too-frequently characteristic of this kind of compilation. In many cases lavishly copious quotations from the inventors' own descriptions explain furnaces or processes quite regardless of the possibility of their use and practicability. We wish that writers of this very necessary class of book would take upon themselves the painful duty of always indicating the source of what they are describing, and would state (if they can) whether such process or apparatus is in actual practical use; and if not, why not. The labours of authorship would doubtless be considerably increased, but the value of text books would be increased a hundredfold.

Mr. Wright has collected together in small compass and very convenient form a very large amount of scattered information bearing on the now-numerous uses to which the electric furnace is put, and the descriptive sections of the book are clearly written. The illustrations of which many more might have been added with advantage, are anything but clearly printed, the lettering in many cases being almost illegible. The important fifth chapter, which deals with the production of iron and steel in the electric furnace, labours under the unavoidable disadvantage of now being not quite up to date, since the Canadian Commission that came to Europe for the purpose of studying the question published their very exhaustive report. The result is that some of the costs given by Mr. Wrigth are less favourable to electrical methods than is really the case in view of most recent knowledge. F. S. Spiers.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. | 1. Juni 1905. | No. 11.

Physik.

642. Martinelli, G. — *„Le reazioni con presunta variazione di peso sono accompagnate da fenomeni di radioattività?* (Sind Reaktionen, bei denen eine Änderung des Gewichts angegeben wird, mit radioaktiven Erscheinungen verknüpft?) Atti R. Acc. d. Linc., 14, I, p. 217—220, 1904.

Verf. berichtet über einige Versuche mit negativem Erfolg. Es sollte festgestellt werden, ob bei Reaktionen die nach Versuchen von Landolt und anderen möglicherweise mit einer Gewichtsänderung verknüpft sind, Bildung oder Verschwinden von Elektronen beobachtet werden kann. Die untersuchten Reaktionen sind folgende: Auflösung kristallisierten Kupfersulfats in verdünnter Schwefelsäure, Reduktion von Silbersulfat durch Ferrosulfat in saürer Lösung und Auflösung von Kaliumbichromat in Wasser. Eine mit diesen Reaktionen verbundene Veränderung der Leitfähigkeit der umgebenden Luft liess sich nicht beobachten. G. Just.

643. Muñoz del Castillo, José. — *„Minerales radioactivos españoles; primera nota."* (Radioaktive Mineralien spanischer Herkunft. I. Mitteilung.) Rev. de la R. Acad. de Cienc., t. I, p. 423—427, Madrid, 1904.

644. Derselbe. — *„Minerales radioactivos de Colmenar Viejo y Torrelodones."* (Radioaktive Mineralien von Colmenar Viejo und Torrelodones.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 314—318, Madrid, 1904.

Die Untersuchung zweier uranhaltiger Mineralien — wahrscheinlich sind beide Chalkolith — aus Colmenar Viejo und Torrelodones mit Hilfe des photographischen Verfahrens und durch das Curiesche Elektroskop bewies ihre Radioaktivität und zwar enthalten sie wahrscheinlich ausser dem Uran noch andere, stärker aktive Bestandteile. Der Verf. stellt weitere Untersuchungen mit grösseren Mengen in Aussicht.

Werner Mecklenburg.

645. Muñoz del Castillo, José. — *„Emanación de los minerales uraníferos de Colmenar Viejo."* (Emanation der uranhaltigen Mineralien aus Colmenar Viejo.) Rev. de la R. Acad. de Cienc., t. I, p. 442—444, Madrid, 1904.

646. Derselbe. — *„Radioactivación por los minerales uraníferos de Colmenar Viejo y Torrelodones."* („Radioaktivierung" durch die uranhaltigen Mineralien aus Colmenar Viejo und Torrelodones.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. III, p. 23—26, Madrid, 1905.

Als „Radioaktivierung" bezeichnet der Verf. die Erzeugung induzierter Aktivität. Die Schlüsse, die er aus seinen Untersuchungen über die Aktivität der uranhaltigen Kupfererze aus Colmenar Viejo und Torrelodones zieht, sind folgende:

1. Die genannten uranhaltigen Mineralien emittieren eine Emanation.
2. Diese Emanation zeigt mehr die Charaktere der Radium- als die der Thor-, Aktinium- oder Emaniumemanation.
3. Gewisse nicht genügend aufgeklärte Phänomene führen jedoch zu der Vermutung, dass die Emanation der genannten Mineralien von komplexer Natur sei.

4. Die Versuche bestätigen die bekannte Tatsache, dass die zwei Seiten einer der Wirkung eines radioaktiven Körpers ausgesetzten Metallplatte nicht gleich intensiv aktiviert werden.

Werner Mecklenburg.

647. Giesel, F. — *„Über das Vorkommen von Radium und radioaktiven Edelerden in Fango-Schlamm und in Ackererde von Capri."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 132—133, 1905.

Der Verf. konnte nach der üblichen Weise durch Fällung von Radium-Baryumsulfat die radioaktiven Edelerden mitfällen. Im Vergleich zur Pechblende ist die Radioaktivität sehr gering, etwa der tausendste Teil. Uran konnte in den beiden untersuchten Erden nicht nachgewiesen werden.

R. Kremann.

648. Giesel, F. — *„Über Aktinium-Emanium."* Physik. ZS., 5, p. 822 bis 823, 1904.

Es ist dies eine Erwiderung auf Ausführungen von Debierne über Aktinium, in welcher der Verf. die vollkommene Unabhängigkeit seiner Untersuchungen betont und darlegt, dass er selbst am ersten versucht hat, zur Klärung der Frage nach der möglichen Identität von Aktinium und Emanium Gelegenheit zu geben. A. Becker.

649. Giesel, F. — *„Über Emanium."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 775—778, 1905.

1. Die drei Linien des selbstleuchtenden emaniumhaltenden Lanthanchlorids kommen nicht, wie früher vermutet, dem Emanium, sondern dem Didym zu.
2. Man kann das Emanium mittelst Baryumsulfatfällung im Niederschlag anreichern. Aber auch Fällung mit Magnesia, sowie fraktionierte Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate sind brauchbar. Die Lanthantrennungen sind am stärksten, die Didymtrennungen am schwächsten aktiv.
3. Der Verf. schlägt vor, die vom Emanium durch Ammoniak trennbare aktive Substanz als Emanium-X (EX) zu bezeichnen.

R. Kremann.

650. Godlewski, T. — *„A new Radio-active product from Actinium."* Nature, 71, p. 294—295, 1905.

On addition of ammonia to a solution of actinium in hydrochloric acid, the actinium was precipitated, while a small amount of a very active substance was left in the filtrate. This substance — similar in properties to ThX — is called by the author actinium-X (AcX).

The product AcX, immediately after its separation was more than a hundred times as active as the original actinium. The activity decreased by 85 $^0/_0$ during the first day and then decayed with the time, according to an exponential law, falling to about half its value in 10 days. The actinium from which the AcX had been removed was almost inactive immediately after the separation but gradually recovered its activity. As in the case of thorium the curve of recovery of the activity was complementary to the curve of decay of AcX.

The emanation is produced from AcX and not directly from the actinium; the amount of emanation from AcX was found to diminish with the time at the same rate that AcX loses its activity.

The actinium, which immediately after the separation of AcX gave off very little emanation, gradually increased in emanating power owing to

the production of AcX, and finally reached an equilibrium value. The product AcX gives out both α and β and probably γ rays.

From the fact that actinium, after the separation of AcX shows only 4 per cent of the maximum activity it appears that little, if any of the activity is due to the actinium itself.

This is a point of distinction between the radio-activity of thorium and of actinium and shows that the change of actinium into AcX is a „ray-less“ change. T. S. Moore.

651. Rutherford, E. — *„Charge carried by the α Rays from Radium.“* Nature, 71, p. 413—414, 1905.

Since the α particles are deflected by a magnet as if they carried a positive charge it is to be expected that this charge should be easily detected; but all the initial experiments made for this purpose resulted in failure.

The author, using the methods and apparatus previously described (Phil. Trans. A. cciv., p. 212, 1904) but, in addition, employing a strong magnetic field to remove the slow-moving electrons present with the α particles (J. J. Thomson, Proc. Cambridge Phil. Soc., Nov., 1904) has obtained definite evidence that the α particles carry a positive charge, and from the value of the saturation current has calculated that one gram of radium bromide in radio-active-equilibrium emits $1{,}4 \times 10^{11}$ particles per second. This number agrees with that previously deduced from indirect data viz. $1{,}1 \times 10^{11}$. T. S. Moore.

652. Meyer, S. und v. **Schweidler,** E. — *„Untersuchungen über radioaktive Substanzen II.“* Sitzungsber. d. Wien. Akad., mathem.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. IIa, p. 1057—1079, 1905.

Die Verwendung von metallischem Uran als Standard für radioaktive Messungen hat mancherlei Nachteile, welche Urannitratlösungen nicht zukommt. Die Verff. versuchen deshalb Urannitratlösungen als Standard für Aktivitätsmessungen vorzubereiten. Es zeigte sich, dass die Intensität der Strahlung der Oberfläche proportional und von der Dicke der Schichten der Lösung von 1 cm aufwärts unabhängig ist. Die Abhängigkeit von der Konzentration lässt sich durch eine einfache Kurve darstellen. Für eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ergibt sich für die Strahlungsintensität im absoluten Masse

$$i = 0{,}088 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2.}$$

Im weiteren versuchten die Verf. die Trennung zweier verschiedener aktiver Bestandteile im Uran durch Ausschütteln einer wässerigen Urannitratlösung mit Äthyläther. In qualitativer Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Soddy, sowie Rutherford und Grier, fanden die Verff., dass die aus der ätherischen Lösung gewonnene Fraktion nur α-Strahlen aussandte und sich bezüglich der β-Strahlen nach einer Funktion $1-e^{-\lambda t}$ erholt, während die anfänglich vorhandene β-Strahlung des wässerigen Auszuges verschwindet. Nach Rutherford soll diese Abnahme nach $e^{-\lambda t}$ erfolgen. Während die Zunahme der Aktivität der ätherischen Fraktion mit der Rutherfordschen Konstante von 22 Tagen (Zeit der Abnahme um die Hälfte der Intensität) übereinstimmt, ist die Abnahme der β-Strahlung durch eine Funktion $e^{-\lambda' t}$ darstellbar, wobei $e^{-\lambda' t}$ in ca. 2 Tagen statt in 22 Tagen auf die Hälfte seines Anfangswertes sinkt.

Dieses Auftreten zweier verschiedener Werte von λ und λ' indiziert die Annahme, dass sich es entweder nicht um Bildung und Zerfall von Uran-X allein handelt, oder Variationen anderer Natur sich superponieren. Eigens angestellte Versuche zeigten denn auch, dass aus wässerigen Lösungen frisch umkristallisiertes Urannitrat spontane Änderungen der β-Strahlung zeigte. Der Gang der Änderung zeigte sich bei verschiedenen Proben verschieden; möglicherweise besteht ein Zusammenhang mit der Schichtendicke. Meist besteht die Änderung der β-Strahlung in diesen Fällen in einem Absinken zu einem Minimum in ca. vier Tagen und einem wochenlang andauernden allmählichen Wiederansteigen.

R. Kremann.

653. Elster, J. und **Geitel,** H. — „*Über die Aufnahme von Radiumemanation durch den menschlichen Körper.*“ Physik. ZS., 5, p. 729 bis 730. 1904.

Im Gegensatz zu Versuchen von Ashworth (Nature, 70, p. 454, 1904) finden die Verff. mit Hilfe ihres bekannten zur Messung der Leitfähigkeit von Luftproben vorteilhaft geeigneten Apparats, dass die menschliche Atemluft im allgemeinen keine auf Ionisierung beruhende Leitfähigkeit zeigt und dass sie sich in dieser Hinsicht von gewöhnlicher atmosphärischer Luft in keiner Weise unterscheidet, gleichgültig, ob sie durch Watte filtriert und durch Vorkühlung von einem Teil ihres Wasserdampfes befreit ist oder nicht. Bei Personen aber, die häufig mit stark radioaktiven Stoffen in Berührung kommen, kann der Körper durch fortgesetztes Einatmen emanationshaltiger Luft merkliche Mengen von Emanation aufspeichern, die z. T. beim Atmen in normaler Luft wieder abgegeben wird, so dass hierbei ein gesteigertes Leitvermögen beobachtet werden kann. A. Becker.

654. Greinacher, H. — „*Über die Ursache des Volta-Effekts.*“ Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 708—734. 1905.

Es war bereits gezeigt worden, dass zwei Metalle, zwischen denen das Gas leitend gemacht wird, sich wie die Pole eines galvanischen Elements verhalten, indem sie wie diese eine bestimmte Potentialdifferenz aufweisen. Solche Gaszellen können in einfacher Weise gebildet werden, indem man einer mit Radiotellur belegten Platte eine beliebige Metallplatte gegenüberstellt. Die Potentialdifferenz der beiden Platten lässt sich elektrometrisch bestimmen, und zwar erweisen sich dazu zwei Nullmethoden geeignet. Es wird zunächst die Frage erörtert, inwiefern diese Potentialdifferenz identisch ist mit der elektromotorischen Kraft der Zelle. Die Fehlerquellen bestehen hauptsächlich darin, dass auch die Luft in der Umgebung der Platten leitend und die Elektrizität zerstreut wird. Man misst daher am Elektrometer nur ein gewisses „Aufladepotential“, das kleiner ist als die elektromotorische Kraft. Ersteres zeigte sich auch abhängig von der Distanz der Platten. Wenn diese vergrössert wurde, so wuchs zunächst das Aufladepotential und nahm nach Erreichung eines Maximalwertes wieder ab. Dies liess sich auf das Verhalten des inneren Widerstandes der Zelle zurückführen. Das Aufladepotential ändert sich nämlich in umgekehrtem Sinne wie dieser. Danach musste der Zellenwiderstand mit Vergrösserung des Plattenabstandes zunächst abnehmen, um nach einem Minimum wieder anzusteigen. Es wird gezeigt, wie sich dies nach der Ionentheorie erklären lässt. Auch wird die Abhängigkeit experimentell bestimmt. Die Messung des Widerstandes bezw. der Stromstärke geschieht wieder elektrometrisch mittelst einer Nullmethode. Es wird noch bemerkt,

dass bei allen Messungen darauf gesehen wurde, dass die Metalloberfläche als stets im selben Zustand angesehen werden durfte. So hat man z. B. zu beachten, dass nach frischem Polieren der Metalle sich die elektromotorische Kraft ändert. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtern wird gefunden, dass alle Metalle nach dem Polieren weniger oxydabel werden. Auch wird festgestellt, dass die elektromotorische Kraft sich schon verändert erweist, je nachdem die beiden Platten einige Zeit in kleinerer oder grösserer Distanz einander gegenübergestanden haben.

Tritt man der Frage nach der Ursache der Elektrizitätserregung in Gaszellen näher, so wird man darauf geführt, dass sie wahrscheinlich in einer dünnen wässerigen Schicht auf den Metallen zu suchen ist. Es ist bereits bekannt, dass die Metalloberfläche Wasser aus der Luft aufnimmt, wahrscheinlich infolge der Hygroskopizität einer feinen Oxydhaut. Mit der Annahme in Übereinstimmung ist die Tatsache, dass die elektromotorische Kraft in den verschiedenen Gasen im allgemeinen dieselbe ist. Messungen in Luft, Stickstoff und Wasserstoff bestätigen dies. Für die Wirkung einer Wasserhaut auf den Metallen spricht auch folgender Versuch: Die elektromotorische Kraft einer Zelle wird zunächst in der gewöhnlichen Weise bestimmt, sodann wird ein Wassertropfen zwischen die Metalle gebracht, so dass er beide leitend verbindet. Die Messungen an einer Reihe von Metallen zeigen, dass in beiden Fällen die elektromotorische Kraft merklich gleich gross ist. Um die Wirkung der Wasserhaut zu zeigen, wurde versucht, diese zu entfernen. Eine Zelle, bestehend aus zwei Metallstreifen, wurde in eine Glasröhre eingeschmolzen. In einer Erweiterung befand sich etwas Phosphorpentoxyd. Nach Einfüllen des gewünschten Gases wurde die Röhre zugeschmolzen. Nach Messung der elektromotorischen Kraft wurde die Röhre sodann auf ca. 180° erhitzt.

Es ergab sich, dass bei Verwendung der Metalle Mg, Al, Zn, Cd die elektromotorische Kraft in Luft, Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasserstoff nach dem Erhitzen bedeutend vermindert bezw. Null war. Dass dies nicht einer Oxydation zuzuschreiben war, ging daraus hervor, dass nach Einführen frischer Zimmerluft die frühere elektromotorische Kraft wieder erschien. Daraus darf geschlossen werden, dass die Wirkung in der Gaszelle der Wasserhaut zuzuschreiben ist. Man hat nun stets angenommen, dass es sich in der Gaszelle um dieselben elektromotorischen Kräfte handelt, welche auch bei den sog. Voltaschen Fundamentalversuchen die Wirkung herbeiführen. Vom experimentellen Standpunkt wird diese Annahme dadurch gestützt, dass die elektromotorische Kraft der Gaszelle ebenso gross gefunden wird, wie der nach einer der üblichen Methoden bestimmte Voltaeffekt. Vom theoretischen Standpunkt ist die Erklärung eine verschiedene, je nach der Theorie des Voltaeffekts. Die beschriebenen Versuche sprechen nun nicht für die ursprüngliche Voltasche Kontakttheorie, sondern für die von De la Rive gegebene Theorie, wonach die elektromotorische Kraft zwischen Metall und Flüssigkeit auftritt, und das leitende Gas nur die Potentiale der Wasserschichten ausgleicht. Einige Versuche über das Verhalten der Gaszelle bei tiefer Temperatur schliessen sich noch an. Es zeigt sich, dass die elektromotorische Kraft bei der Temperatur der flüssigen Luft nur wenig kleiner ist wie bei Zimmertemperatur. Zum Schluss wird noch darauf hingewiesen, dass, falls sich ein ähnliches Verhalten auch für die galvanische Zelle nachweisen liesse, dies zu einer weiteren Bestätigung der De la Riveschen Theorie dienen könnte.

Berlin, Phys. Institut d. Univ. (Eing. 25. April 1905.)

Autoreferat.

655. Steinberg, D. S. — *„O termoelektritscheskom razrjadje.“* (Über die thermoelektrische Entladung.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., **36** (2), p. 273—274, 1904.

Eine Platinspirale wird mit einem Goldblattelektroskop verbunden und mit der Spirituslampe erhitzt. Ladet man nach dem Entfernen der Flamme das Eletroskop positiv, so fallen die Blättchen innerhalb 1 Sek. zusammen; teilt man hingegen dem Elektroskop eine negative Ladung mit, so bleiben die Blättchen unbeweglich.

Verf. deutet diesen Versuch in der Weise, dass er dem erhitzten Körper die Eigenschaft zuschreibt, positive Ladung an die umgebende Luft abzugeben. Eine derartige Entladung wird vom Verf. als „thermoelektrisch“ bezeichnet. Centnerszwer.

656. Berg, Otto. — *„Zur Messung der Absorption elektrischer Wellen.“* Ann. d. Phys. 15, p. 307—327, 1904.

Die Grösse der Absorption lässt sich durch Messung der Intensitätsänderung der Wellen feststellen. Verf. benutzt hierzu eine Nullmethode, da man bei dieser unabhängig ist von Intensitätsschwankungen der Wellen, die sich infolge Korrosion der Funkenpole des Primärerregers nicht vermeiden lassen. Die Anordnung ist die folgende: der nach zwei Seiten symmetrische Primärerreger erregt gleichzeitig zwei Sekundärkreise; die Paralleldrähte des einen gehen durch eine Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit hindurch und führen dann, wie auch die Drähte des anderen, in ein Thermoelement. Die elektromotorischen Kräfte der beiden Elemente werden mittelst einer Kompensationsmethode verglichen.

Die Interferenzkurven, die man erhält, wenn man die Schichtdicken der Flüssigkeit als Abszissen, die Verhältnisse der elektromotorischen Kräfte als Ordinaten aufträgt, schwanken periodisch mit abnehmender Amplitude um ihre geometrische Mittellinie, da die Intensität der Wellen bei wachsender Schichtdicke periodisch ab- und zunimmt. Der Abfall der Mittellinie hängt lediglich von der Absorption k ab; sie wird daher zur Berechnung dieser Grösse benutzt.

Die Methode liefert gute Resultate. Im folgenden seien die experimentell gefundenen Werte von k, daneben die theoretischen, nach Drudes Formeln berechneten angeführt:

KCl-Lösung	$^1/_{20}$ normal		k = 0,15	0,146
„	$^1/_{100}$ „	No. I	k = 0,038	0,0312
„	$^1/_{100}$ „	No. II	k = 0,039	0,0334

Rudolf Schmidt.

657. Winkelmann, A. und **Straubel,** R. — *„Über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Flussspat.“* Ann. d. Phys. 15, p. 174—178, 1904.

In einer früheren Untersuchung (Ann. d. Phys. 59, p. 336, 1896) zeigten die Verff., dass Röntgenstrahlen, die auf rauhe Flussspatplatten fallen, eine Umwandlung erfahren; die mittlere Wellenlänge der vom Flussspat ausgehenden Strahlen war 274 $\mu\mu$, ihr Spektrum lag im Gebiet von 396—233 $\mu\mu$, mit einem Maximum der Intensität bei 280 $\mu\mu$. Nachdem Herr Radeboldt (Rostocker Diss., 1903) mitteilt, dass er bei Fluoriten aus Westmoreland und Sarntal keine ultravioletten Strahlen, sondern nur solche im sichtbaren Gebiet des Spektrums findet, haben Verff. ihre früheren Untersuchungen wieder aufgenommen und zwar unter Anwendung verschiedener Gläser, von denen die einen nur die sichtbaren Strahlen, die

anderen nur die ultravioletten Strahlen durchliessen. Das Ergebnis steht mit den oben angeführten Daten in genügender Übereinstimmung. Es ist daher zu vermuten, dass die Wirkung der Flussspatkristalle, je nach ihrem Fundorte, eine verschiedene ist; die Verff. benutzten solche von der Otscherenalp bei Brienz. Rudolf Schmidt.

658. **Martinelli,** G. — *„Elettrizzazione di alcuni dielettrici amorfi mediante compressione."* (Elektrisierung einiger amorpher Dielektrika durch Kompression.) Atti R. Acc. d. Linc., 13, I, p. 85—91, 1904.

Die untersuchten Substanzen sind Kautschuck, Glas, Schwefel, Paraffin und Siegellack. Die Kompression geschieht teils durch auffallende Gewichte, teils durch Quecksilber, dass in ein auf dem zu untersuchenden Stück angebrachtes Gefäss einläuft. Während bei einigen der Substanzen die Resultate etwas wechselnd sind, lassen sich doch namentlich auf Grund der Versuche mit Paraffin und Siegellack allgemeinere Schlüsse ziehen.

Auf der Seite des Dielektrikums, auf der der Druck ausgeübt wird, entsteht eine durch Vorzeichen und Grösse bestimmte Ladung. Die andere Seite erhält eine entgegengesetzte Ladung und die Grösse beider Ladungen ist von Substanz zu Substanz verschieden.

Wird beim Bernstein statt des Druckes ein Zug ausgeübt, so nehmen die Ladungen entgegengesetztes Zeichen an. Die meisten Versuche zeigen ein stetiges Anwachsen der Ladung mit steigendem Druck.

G. Just.

659. **Kahlbaum,** Georg W. A. — *„Sur les variations de densité provoquées par le passage à la filière."* J. de Chim. phys., T. II, p. 537—548, 1904.

Französische Übersetzung der vom Autor Bd. I, p. 540 dieses Centralblattes referierten Arbeit. Rudolphi.

660. **Meyer,** S. — *„Magnetisierungszahlen einiger organischer Verbindungen und Bemerkungen über die Unabhängigkeit schwach magnetischer Flüssigkeiten von Feldstärke und Dissoziation."* Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wiss., Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. IIa, p. 1007—1017. 1905.

Der Verf. bestätigt die Versuche von S. Henrichsen, nach denen die Magnetisierungszahl von der Feldstärke innerhalb 7500 und 11500 C.G.S. unabhängig ist, gegenüber den Beobachtungen von Freitag und Heinrich. nach denen das Produkt aus Magnetisierungszahl und Feldstärke konstant ist,

Bei der Bestimmung des Molekularmagnetismus verschieden zusammengesetzter organischer Verbindungen ergab sich, dass der Zuwachs des Molekularmagnetismus für die Gruppe CH_2 nicht ohne weiteres $16 \cdot 3$, wie dies Henrichsen tut, zu setzen ist.

Konstitutive Einflüsse spielen da eine Rolle. So ist die Zunahme des Molekularmagnetismus um die Gruppe CH_2 bei Alkoholen 17,1, bei Paraffinen 14,2. usw.

Jedenfalls ist die Additivität des Molekularmagnetismus nur in allergröbster erster Annäherung gültig und die Lagerung im Molekül nicht ohne Einfluss auf das magnetische Verhalten organischer Verbindungen.

Von der Dissoziation sind die Magnetisierungszahlen als unabhängig anzusehen. R. Kremann.

Stöchiometrie.

661. Landolt, H., **Ostwald,** W. und **Wallach,** O. — *„Sechster Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 13—22, 1905.

Die Kommission weist auf die Unrichtigkeit und Unhaltbarkeit der Herausgabe zweier Tabellen hin. Die Kommission erliess deshalb ein Rundschreiben an die Mitglieder der grossen Kommission, ob die Kommission einverstanden wäre, dass künftig nur eine Atomgewichtstabelle bezogen auf O = 16, herausgegeben werde. Von den 59 Mitgliedern der Kommission beteiligten sich 39 und zwar stimmten:

I. für die alleinige Ausgabe der Tabelle O = 16 : 32 Mitglieder,
II. „ „ „ „ „ „ H = 1 : 2 „
III. für die gleichzeitige Ausgabe beider Tabellen : 5 „

Es wird deshalb von dem Vorstande der deutschen chemischen Gesellschaft von nun ab nur mehr eine Tabelle, bezogen auf O = 16 herausgegeben werden. R. Kremann.

662. Meyer, R. J. und **Gumperz,** A. — *„Zur Frage der Einheitlichkeit des Thoriums.“* Chem. Ber., 38, p 817—825, 1904.

In Anknüpfung an Baskervilles Angabe (Journ. Am. Chem. Soc., 26, p. 922, 1904), man könne reines Thoriumdioxyd durch fraktionierte Sublimation des wasserfreien Chlorids in drei Bestandteile Berzelium, Thorium und Karolinium zerlegen, deren Atomgewichte zu 212, 220 und 255 gefunden wurden, prüfen die Verff. die Frage der Spaltbarkeit des Thoriums nach. Als Material diente das Thoriumnitrat des Handels, welches durch fraktionierte Fällung mit Kaliumchromat gereinigt wurde. Während Baskerville die Äquivalentgewichte in seinen Fraktionen durch Überführung des Oxyds in das wasserfreie Sulfat bestimmte, finden die Verf., dass dieser Weg nicht gangbar ist, weil auf diese Weise ein Sulfat von nicht normaler Zusammensetzung erhalten wird. Als einzig sichere Methode für die Bestimmung des Äquivalentes des Thoriums wird die Überführung des kristallisierten Sulfatoktohydrates $Th(SO_4)_2 + 8\,H_2O$ in das Anhydrid $Th(SO_4)_2$ und die Verwandlung des letzteren in ThO_2 durch Glühen bezeichnet. Bei der Sublimation des Chlorids, welche durch Erhitzen des Oxyds in einem mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Chlorstrome im elektrischen Ofen unter genauer Kontrolle der Temperatur geschah, konnten, was die äusseren Erscheinungen betraf, die Beobachtungen von Baskerville durchaus bestätigt werden, jedoch stammten die Atomgewichte in den drei erhaltenen Fraktionen sowohl unter einander als auch mit dem heute für das Thorium angenommenen Werte 232,5 überein. Die Verf. lassen es vorläufig dahingestellt, wie dieser Widerspruch ihrer Feststellungen mit dem Befunde von Baskerville zu erklären ist. Die spektrographische Untersuchung der drei Chloridfraktionen durch G. Eberhard ergab keinerlei Unterschiede in den Bogenspektren, so dass ein Anhaltspunkt für die Spaltbarkeit des Thoriums nicht gefunden werden konnte. Autoreferat (R. J. Meyer).

663. Urbain, G. — *„Sur la purification de la gadoline et sur le poids atomique du gadolinium.“* C. R., t. 140, p. 583—585, 1905.

Le poids atomique déterminé par calcination du sulfate hydraté

$$(SO_4)_3Gd_2 + 8\,H_2O$$

est de 157,23 (O = 16). C. Marie.



664. Abegg, R. — *„Einige Bemerkungen zur Valenztheorie."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 116—121, 1905.

Verf. hat in seiner bekannten Valenztheorie den Begriff der Elektroaffinität benutzt. Da die einzelnen Affinitäten eines in verschiedenen Valenzstufen auftretenden Elementes energetisch nicht gleichwertig sind, ist noch zu definieren, auf welchen Sättigungsgrad sich der Begriff der Elektroaffinität bei mehrwertigen Elementen bezieht. Mit anderen Worten lautet das Problem: welche Valenzstufe wird erreicht werden, wenn zwei Elemente in solchen Mengenverhältnissen zusammengebracht werden, dass die Menge des einen (z. B. Cl) nicht ausreicht, um die niedrigere Valenzstufe des anderen (z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$) zu erreichen.

Unter Berücksichtigung der Lösungstensionen für die verschiedenen Affinitäten lässt sich für zwei- bezw. dreiwertiges Eisen die Gleichung ableiten:

$$\sqrt[3]{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} = 10^{-6} \sqrt[2]{Fe^{\cdot\cdot}}.$$

Nehmen wir also an, dass das Chlor sich zwischen den einzelnen Valenzen des Eisens nach ihrer Affinität verteilt wie eine Base zwischen zwei Säuren, so würde der Konzentration 1 an $Fe^{\cdot\cdot}$ eine Konzentration von etwa 10^{-18} $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ entsprechen, d. h. praktisch wird sich nur die niedrige Valenzstufe bilden. Dies wird um so mehr hervortreten, je geringer die Konzentration an $Fe^{\cdot\cdot}$ ist. Umgekehrt ist stets bei genügend grosser Konzentration der entstehenden Verbindung ein Überwiegen der höheren Valenzen zu erwarten.

Als Elektroaffinität ist demnach die Tendenz zu definieren, mit der sich die niedrigste Valenzstufe eines Elementes bildet, da für die höheren Valenzen eine Reihe anderer, nicht von der Natur des Grundstoffes selbst abhängiger Faktoren in Betracht kommt.

Man kann diese Anschauung auch zur Erklärung der Tatsache heranziehen, dass in vielen Fällen sich gleichzeitig mehrere Valenzen absättigen. Dann ist jedenfalls zu erwarten, dass bei anderen Bedingungen der Konzentration oder Temperatur normalerweise die niedrigere Valenzstufe vor der höheren bevorzugt würde. In der Tat sind in neuerer Zeit mehrfach derartige Zwischenglieder wie $Ba \longrightarrow BaCl \longrightarrow BaCl_2$ gefunden und deren Affinitäten gemessen worden.

Die Annahme der amphoter-polaren Natur der Valenzen ist auch von anderen Seiten in der Zwischenzeit für nötig befunden worden (Thomson, Drude).

Hinrichsen.

665. Abegg, R. und **Hinrichsen,** F. W. — *„Zum Valenzbegriff."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 122—124, 1905.

Billitzer hat sich gegen die Annahme einer konstanten Maximalvalenz gewandt, wie sie von den Verff. ihren Betrachtungen zugrunde gelegt wird. Es wird nachgewiesen, dass die Widersprüche nur auf einer mangelnden Unterscheidung zwischen „Valenz" und „Affinität" beruhen, also sich in Übereinstimmungen verwandeln, wenn man diese Unterscheidung durchführt.

Autoreferat (Hinrichsen).

666. Schükarew, A. — *„Izsljedowanija wnutrennej energii gazoobrazno shidkich sistem."* (Untersuchung der inneren Energie der gasförmig-flüssigen Systeme.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36 (2), p. 281—365, 1904.

Die Resultate der Untersuchungen des Verf. über die innere Energie der Dämpfe einiger Stoffe bei und oberhalb ihrer kritischen Temperatur werden ausführlich auseinandergesetzt. Ein Teil der Versuche ist schon unter dem Titel: „Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig“ in der ZS. f. physik. Chem., 44, p. 548 publiziert worden. Zu den früheren Bestimmungen sind nunmehr die Resultate für Isoamylen und Isopentan und auch die Kurve der inneren Energie des Äthers bei 306° hinzugekommen. Für eine möglichst vollkommene Konstruktion der Isothermen der inneren Energie der Stoffe (der Energie der Ausdehnung des Dampfes) war es nötig, die Kondensationswärme des überhitzten Dampfes unter Atmosphärendruck im Temperaturintervall von 200 resp. 300° bis zur Zimmertemperatur zu kennen. Anbetracht dessen sowie infolge des Umstandes, dass die Angaben für eine theoretische Berechnung dieser Zahlen für das Isoamylen und Isopentan unzureichend waren, wurde vom Verf. für diesen Zweck eine besondere Methode ausgearbeitet.

In ihren wesentlichen Zügen beruht diese Methode darauf, dass der Dampf durch einen besonderen Überhitzer von kleinen Dimensionen geleitet wird. Die Erwärmung geschieht durch eine siedende Flüssigkeit, welche durch einen elektrischen Strom im Sieden erhalten wird. Der Überhitzer ist mit einem Thermometer versehen, welcher die Temperatur des austretenden überhitzten Dampfes anzeigt und über dem Kalorimeter plaziert.

Die Methode wurde an Ätherdämpfen ausprobiert. Die erhaltenen Kondensationswärmen sind den Zahlen von Regnault für dieselben Temperaturintervalle sehr nahe. Bei der Konstruktion der Isothermen oberhalb 240° musste Verf. auf den Erhitzer von Prof. Louginine, welcher bis dahin angewandt wurde, verzichten, weil dieser Erhitzer oberhalb dieser Temperatur nicht erwärmt werden konnte. Eine einfachere Vorrichtung wurde zu diesem Zweck ersonnen. Im übrigen sind sowohl die Methode, wie auch die Berechnung und die Resultate (unter Einführung gewisser Korrekturen für die Kondensationswärme des Äthers, welche jetzt direkt bestimmt wurde) dieselben wie früher geblieben.

Die Isothermen der inneren Energie sind bei allen vom Verf. untersuchten Stoffen konkav gegen die Abszissenachse. Die Konkavität bleibt nicht nur bei, sondern auch oberhalb der kritischen Temperaturen bestehen. Bei der Temperatur 306° geht die Konkavität bei Äther und Pentan in Konvexität über.

Daraus schliesst der Verf., dass es für jeden Stoff eine besondere Temperatur gibt, bei welcher die Kurve der inneren Energie eine Gerade wird, wie das durch die Gleichung von van der Waals gefordert wird. Letztere bildet daher nicht den Ausdruck eines besonderen Grenzzustandes der Dämpfe und Gase, wie es der Verf. früher vermutet hatte, sondern drückt ihren Zustand nur bei einer einzigen Temperatur aus. Diese Temperatur liegt bei Äther gegen 235° (oberhalb 217° und etwas unterhalb 240°), für Isopentan zwischen 306° und 217° (wahrscheinlich gegen 260°). Verf. schlägt für diese Temperatur den Namen „van der Waalssche Temperatur“ vor.

Moskau, Universität. Thermisches Laboratorium von Prof. Louguinine.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

667. Magri, L. — „*Relazione fra l'indice di rifrazione e la densità dell' aria.*“ (Beziehung zwischen Brechungskoeffizient und Dichte der Luft.) Atti R. Acc. d. Linc., 13, I, p. 473—481, 1904.

Die Messungen des Verf. zeigen, dass die Brechungskonstante der Luft mit steigendem Druck schneller wächst als es die Formel

$$\frac{n-1}{d} = \text{konst.}$$

verlangt. Genügende Konstanz zeigen dagegen die nach der Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$$

berechneten Werte, falls man das Gebiet unterhalb 30 Atm. weglässt, da dort die Instrumente zu unempfindlich sind. G. Just.

668. Valentiner, S. — *Über die Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{c_p}{c_v}$ der spezifischen Wärmen des Stickstoffes vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft.*" Ann. d. Phys. 15, p. 74—106, 1904, u. Sitz.-Ber. d. math.-physik. Kl. d. kgl. bayer. Ak. d. Wiss., Bd. XXXIII, Heft 5, p. 691—741, 1904.

Unter Benutzung der Methode der Kundtschen Staubfiguren bestimmt Verf. bei verschiedenen, im Umfange von fast zwei Atmosphären (282,0 mm bis 1213,7 mm) liegenden Drucken und bei der Temperatur der flüssigen Luft die Grösse $k = \frac{c_p}{c_v}$ für Stickstoff. Die Schallgeschwindigkeit wird durch Vergleichung der Wellenlängen gemessen, die ein Glasstab gleichzeitig in zwei über seine Enden geschobenen Glasröhren erzeugt; der in dem einen Rohr befindliche Stickstoff steht bei Zimmertemperatur unter Atmosphärendruck, der im anderen Rohr bei der Temperatur der flüssigen Luft unter wechselndem Druck.

Aus der grossen Anzahl der Beobachtungen geht hervor, dass das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v}$ bei der Temperatur der flüssigen Luft mit dem Drucke wächst, und zwar proportional dem Verhältnis des angewandten Druckes p zu dem Sättigungsdrucke s der benutzten Temperatur; die Zunahme beträgt fast 5%, wenn p von 0 bis s wächst. Für niedrige Drucke behält wahrscheinlich die Grösse $\frac{c_p}{c_v}$ bei der Temperatur der flüssigen Luft denselben Wert, den sie unter Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur hat.

Rudolf Schmidt.

669. van der Waals, J. D. — *„De afleiding der formule, welke de betrekking aangeeft tusschen de samenstelling van coëxisteerende phasen bij binaire mengsels.*" (Die Ableitung der Formel, die den Zusammenhang angibt zwischen den Konzentrationen der koexistierenden Phasen bei binären Gemischen.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam XIII, p. 145—152; Engl. Übersetzung VII, p. 156—162, 1904—1905.

Schon in seiner „Molekulartheorie" hat Verf. eine Formel gegeben, die gestattet aus der Konzentration der flüssigen Phase eines binären Gemisches angenähert diejenige der Dampfphase zu berechnen, solange diese den Gasgesetzen gehorcht, wenn bekannt ist wie die kritische Temperatur des konstanten Gemisches von der Konzentration abhängt. Später hat Verf. in seinen Abhandlungen: „Ternaire Stelsels" gezeigt, dass man zur weiteren Annäherung auch den kritischen Druck des konstanten Gemisches in Betracht ziehen müsse. Er gelangte dort zu der Gleichung

$$l\,\frac{x_1}{1-x_1}\,\frac{1-x_2}{x_2} = -\frac{f}{T}\,\frac{dT_k}{dx} + \frac{1}{p_k}\,\frac{dp_k}{dx}$$

Die Ableitung in Ternaire Stelsels macht Gebrauch von der empirischen Formel

$$-\,l\,\frac{p}{p_k} = f\,\frac{T_k - T}{T}$$

Verf. gibt jetzt einen anderen Beweis direkt aus der Zustandsgleichung. Man kann auch statt des kritischen Druckes in obige Gleichung die Molekülgrösse einführen. Es zeigt sich, dass beim absoluten Nullpunkt dasselbe Gemisch, das die minimale kritische Temperatur hat, ein Maximum des Dampfdruckes aufweist. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dies Maximum nach der Seite des kleinsten Moleküls.

Die rechte Seite der ersten Gleichung stellt μ'_{x_1} vor, eine Grösse, die Verf. früher in viele seiner Gleichungen eingeführt hat, so z. B. auch in Formeln für die Wärmemenge bei Mischung etc. Verf. zeigt nun aber, dass dies nicht mehr gestattet ist, wenn man die mehr angenäherte Formel für μ'_{x_1} benutzt; denn in dem Ausdruck für die Wärmemenge tritt zwar das erste (früher einzige) Glied von μ'_{x_1} auf, aber nicht das jetzt hinzukommende zweite Glied, das nicht von der Temperatur abhängig ist.

Ph. Kohnstamm.

670. van Dalfsen, B. M. — „*Over de functie a/b bij meervoudige mengsels.*“ (Über die Funktion a/b bei Gemischen aus mehreren Komponenten.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam, XIII, p. 167—181; Engl. Übersetzung VII, p. 94—107, 1904—1905.

In der Zustandsgleichung eines Gemisches treten an die Stelle des a und b aus der van der Waalsschen Gleichung zwei Grössen a_x und b_x, die homogene quadratische Funktionen sind der Konzentrationen der verschiedenen Komponenten, während die Koeffizienten gewissen Bedingungen zu genügen haben. (Für b_x gilt dies freilich nur in der Annäherung, mit welcher b eine Konstante ist.) In der Theorie binärer Gemische zeigt es sich als von fundamentaler Bedeutung, dass die Funktion a_x/b_x, die kritische Temperatur des konstanten Gemisches, ein Maximum oder Minimum aufweisen kann. Verf. untersucht nun in wie weit auch für höhere Gemische die Funktion a_x/b_x, deren physikalische Bedeutung für dieselben ungeändert bleibt, stationäre Punkte aufweisen kann.

Über die Art der Beweisführung, die rein mathematisch ist, ist es nicht möglich im Auszug zu berichten. Verf. kommt zu folgenden Resultaten:

Für jedes System kann nur ein stationärer Punkt bestehen (für binäre Gemische hatte van der Waals dies schon in der „Molekulartheorie“ bewiesen).

Damit ein System von 2 n resp. 2 n + 1 Komponenten ein Maximum oder Minimum aufweist, ist notwendig, aber nicht hinreichend, dass n resp. n + 1 der binären Systeme, die man aus den Komponenten aufbauen kann, ein solches aufweisen.

Diese Schlüsse gelten allgemein; die folgenden nur unter Annahme der Galitzine-Berthelotschen Beziehung

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$$

Bei binären Gemischen ist ein stationärer Punkt stets ein Minimum. (Auch dies war für binäre Gemische schon bekannt.)

Bei ternären und quarternären Gemischen ist ein stationärer Punkt nur möglich, wenn er weder Maximum noch Minimum ist.

Bei höheren Gemischen sind alle stationären Punkte ausgeschlossen.

Ph. Kohnstamm.

671. **Gerrits,** C. E. — *„Bepaling van p,x-lijnen bij binaire mengsels volgens de methode van het brekend vermogen."* (Bestimmung von p,x-Kurven von binären Gemischen mittelst der Methode des Brechungsvermögens.) Dissertation, Amsterdam, 1904, 83 S.

672. **Gerrits,** C. E. — *„P,x-lijnen van mengsels van aceton en aethylaether en van tetrachloorkoolstof en aceton bij 0° C."* (P,x-Kurven von Gemischen von Azeton und Äthyläther und von Kohlenstofftetrachlorid und Azeton bei 0° C.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam XIII, p. 156 bis 167; Engl. Übersetzung VII, p. 162—174, 1904.

In seiner Amsterdamer Dissertation 1900 hatte Cunaeus zwei Gleichungen von van der Waals über den Zusammenhang von Dampfdruck und Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei binären Gemischen an den von ihm gewonnenen Experimentaldaten geprüft. Die Prüfung ergab ziemlich grosse Abweichungen, weshalb Verf. diese Frage aufs neue zur Hand genommen hat. Die Methode ist die schon von Cunaeus befolgte, jedoch in mancher Hinsicht experimentell verbessert durch Verwertung der inzwischen im Amsterdamer Laboratorium u. a. vom Ref. erhaltenen Resultate. Eine wesentliche Verbesserung ist das Einbringen der beiden Komponenten in gesonderten Glasröhrchen, die dann bei Erhitzung springen. Cunaeus hatte die beiden Komponenten zusammen eingeschmolzen, was zur Folge hatte, dass man die Flüssigkeit nicht von gelöster Luft befreien konnte und so wesentliche Fehler hervorrief. Auch kann man jetzt die Zusammensetzung der eingebrachten Masse besser bestimmen. Es wird weiter für bessere Durchmischung der Schichten durch Schütteln Sorge getragen und auch der optische Teil (die Bestimmung des Brechungsvermögens) wird verbessert.

Mittelst speziell darauf gerichteter Untersuchungen wird gezeigt, dass die Flüssigkeitsschichten, die an der Glaswand adhärieren, einen zu vernachlässigenden Einfluss haben.

Die Methode wird dann angewandt auf das schon von Cunaeus untersuchte System Äther und Azeton und weiter auf Kohlenstofftetrachlorid und Azeton. Die Ergebnisse schliessen sich viel besser als die von Cunaeus erhaltenen den theoretisch gewonnenen Gleichungen an und zeigen nur Abweichungen, wo wegen besonders ungünstiger Bedingungen Übereinstimmung nicht zu erwarten war.

Mittelst weiterer von van der Waals gegebener Gleichungen werden die beiden Grössen μ'_{x_1} und μ''_{x_1}, die in der van der Waalsschen Theorie eine grosse Rolle spielen (siehe u. a. das Referat No. 669) bestimmt. Es zeigt sich, dass die experimentell ermittelten Werte übereinstimmen mit den nach den kritischen Daten dafür zu erwartenden Werten. Diese Rechnung wird auch ausgedehnt auf verschiedene binäre Systeme, die Zawidzki untersucht hat (ZS. phys. Ch., 35, 1—77); das Resultat ist dasselbe. Eine genauere Vergleichung des experimentell bestimmten Wertes von μ'_{x_1} und μ''_{x_1} mit dem theoretischen Werte wäre nur möglich wenn nicht nur die kritischen Daten für die beiden reinen Stoffe bekannt wären, sondern auch diese Werte für die (sogenannten konstanten) Gemische.

Die Arbeit in den „Verslagen" ist ein Auszug aus der Dissertation hauptsächlich die letzterwähnten Fragen berücksichtigend.

Ph. Kohnstamm.

673. **Noyes,** Arthur A. — *„The Physical Properties of Aqueous Salt Solutions in Relation to the Ionic Theory."* Science, 20, p. 577—587; Technology Quarterly, 17, p. 293—307, 1904.

This is an address that was delivered before the Physico-Chemical Section of the Congress of Arts and Sciences in St. Louis. The results of a critical study of the existing data relating to the subject named in the title, in the opinion of the author, warrant the statement of following empirical principles:

1. The transferrence number, or ratio of the conductivity of one ion to the sum of the conductivities of both ions, is constant within one per cent., between the concentrations of 1/200 and 1/10 normal, for all salts thus far accurately investigated, except lithium chloride, the halides of bivalent metals and cadmium sulphate.

   This principle holds true, according to the results of various investigators, in the case of potassium and sodium chlorides, hydrochloric and nitric acids, silver nitrate, barium nitrate, potassium sulphate and copper sulphate—thus in the case of salts of three different ionic types.

2. In case of the two uni-univalent salts and the three uni-bivalent salts hitherto carefully investigated, the ionization values derived from freezing-point lowering do not differ from those derived from conductivity, between the concentrations of 1/200 and 1/4 normal, by more than two or three per cent.

   The five salts referred to are potassium and sodium chlorides, potassium and sodium sulphates, and barium chloride. The two sets of values for potassium chloride, for which an abundant experimental material exists, exhibit no pronounced or systematic differences; but for the other four salts the freezing point leads to values which are in general from two to three per cent. higher at all concentrations than the conductivity ratio.

3. When the conductivity-ratio is assumed to represent the degree of ionization of the salt at all intermediate concentrations, the calculated values of the electromotive force of concentration cells exceed the measured ones by only about one per cent. in the case of potassium and sodium chloride between the concentrations of 1/600 and 1/20 normal. The measured electromotive force corresponds to an ionization value at the latter concentration about one per cent. less than the conductivity ratio.

4. The measured heat of solution in the case of potassium perchlorate (the only salt thus far accurately investigated) is less by only 1,1 per cent. than that calculated under the assumption that the conductivity ratio is equal to the degree of ionization. The measured heat of solution corresponds to an ionization value $2^1/_2$ per cent. lower than the conductivity ratio.

   The small deviations of the results obtained by the three methods of comparison lie in opposite directions, the freezing-point lowering corresponding to larger values of the ionization, and the measured electromotive forces and heat of solution to smaller ones than the conductivity-ratio.

5. From a theoretical standpoint these three methods are based on the same hypotheses, namely, that the osmotic pressure constant for ions and un-ionized molecules is identical with the gas-constant; that the conductivity-ratio is a correct measure of ionization, and that complex molecules or ions are not present in the solution.

The concordance of the results furnishes, therefore, a strong confirmation of the correctness of these fundamental hypotheses.

6. The degree ionization of salts, whether derived from the conductivity-ratio or from thermodynamic relations involving the equality of the osmotic pressure constant and the gas constant does not vary with the concentration even approximately in accordance with the law of chemical mass action.
7. The apparent thermodynamic inconsistency of these conclusions is removed by assuming that the separation of un-ionized molecules from ions involves the expenditure of other work than that corresponding to their osmotic pressures.
8. The un-ionized fraction of a salt as determined from the conductivity ratio is proportional to the cube-root of its total concentration or to that of its ion-concentration, between 1/2000 and 1/10 normal, in the case of both uni-univalent and uni-multivalent salts. That is,

$$1 - \gamma = K c^{1/3} \text{ or } 1 - \gamma = K_{(C\gamma)}^{1/3}$$

where γ is the degree of ionization, c the concentration, and K a constant. The average deviations of the actual measurements from the values corresponding to the latter function are $^1/_4$—$^1/_3$ per cent.
9. In the case both of uni-univalent and uni-bivalent salts between the concentrations of 1/10000 and 1/5 normal, the concentration of the un-ionized molecules is proportional to the concentration of the ions raised to a constant power, varying somewhat with the salt and the temperature, but as a rule only between the limits of 1,43 and 1,56. That is,

$$c(1-\gamma) = K_{(C\gamma)}^{n}, \text{ where } n > 1{,}43 \text{ and } < 1{,}56.$$

10. The applicability to the salts of different types of either of these two preceding principles leads to the important conclusion that the form of the concentration function is independent of the number of ions into which the molecule of the salt dissociates.

    This seems to show almost conclusively that chemical mass action has no appreciable influence in determining the equilibrium between ions and un-ionized molecules.
11. The conductivity and the freezing-point lowering of a mixture of salts having one ion in common are those calculated under the assumption that the degree of ionization of each salt is that which it would have if present alone at such an equivalent concentration that the concentration of either of its ions were equal to the sum of the equivalent concentrations of all the positive or negative ions present in the mixture.

    For example, suppose that a mixed solution is 0,1 normal with respect to sodium chloride and 0,2 normal with respect to sodium sulphate, and that it is 0,18 normal with reference to the positive or negative ions of these salts. The principle then requires that the ionization of either of these salts in the mixture be the same as it is in water alone when its ion-concentration is 0.18 normal.

    Experiments confirming, within the small experimental error of the determinations, this principle in regard to the conductivity of mixtures up to a concentration of at least 1/2 normal

have been made upon eight pairs of uni-univalent salts and with mixtures of potassium and sodium sulphates, potassium and copper or magnesium sulphates (up to 0,1 normal), potassium sulphate and chloride, barium and sodium chlorides, and zinc and copper sulphates — thus for almost every possible typical combination of uni-uni, uni-bi and bi-bivalent salts. The same principle is true of the freezing-point lowering shown by mixtures of potassium and sodium sulphate.

The law of chemical mass action here again shows itself entirely inapplicable to the phenomena connected with the ionization of salts.

12. The following rules, unlike the preceding principles, are only crude approximations and to them there are some marked exceptions.
    1. The decrease of ionization with increasing concentration is roughly constant in the case of different salts of the same type; and
    2. the un-ionized fraction at any definite molal concentration is roughly proportional to the product of the valences of the two ions in the case of salts of different types.
13. The simultaneous validity of the two solubility principles is quite inconsistent with the above stated principle in regard to the ionization in mixtures. In fact, assuming that principle to be correct, the existing data lead to the conclusion that the hypothesis that in a (not too concentrated) saturated solution the un-ionized molecules of the salt always have the same concentration is not even approximately true.

    Thus when thallium chloride and bromate, each of which alone has a solubility of about 1/40 normal in water at 40°, are simultaneously present as solid phases, the solubility of each is reduced by the other to an extent which shows that the concentration of the un-ionized molecules is diminished by about 15 per cent. The product of the ion-concentrations varies much less, if at all; thus in the instance just cited this product is found by calculation to have increased 5 per cent.
14. The optical activity and the color of salts in solution, when referred to equivalent quantities, are independent of the concentration and therefore of the degree of ionization of the salts and are additive with respect to the properties of the constituent ions even up to concentrations where a large proportion of the salt is in the un-ionized state.

The experimental evidence in support of these principles in partially referred to in the article, but is to be presented in full in a later publication.

Boston, Research Labor. of Phys. Chemistry, Mass. Inst. Technologye

Author (A. A. Noyes).

674. Noyes, Arthur A. — „*The Preparation and Properties of Colloidal Mixtures.*“ J. Am. Chem. Soc., 27, p. 85—104, 1905.

In this paper, which was delivered as a presidential address before the American Chemical Society, some of the more important principles in regard to colloids are reviewed.

The view is emphasized that two classes of colloidal mixtures should be distinguished, even though it may not be possible to draw a sharp lin

between them. These two classes, of which gelatine and arsenious sulphide are types are designated colloidal solutions and colloidal suspensions respectively, since the properties of the former are those of true solutions of high molecular weight substances and the latter undoubtedly suspensions of fine particles. Stress is also laid upon the fact already pointed out by Freundlich that the coagulation of suspensions is not an equilibrium determined by the concentration of the electrolyte but a time effect, and it is urged that the rate of coagulation as influenced by concentration both of colloid and electrolyte be carefully studied, as this would prove a great help in explaining the mechanism of the phenomenon. Many lecture experiments illustrating the preparation and properties of colloids are described in the foot-notes.

Boston, Research Labor. of Phys. Chemistry, Mass. Inst. of Technology.

Author (A. A. Noyes).

675. **Colson,** A. — *„Sur la cryoscopie des sulfates.“* C. R., t. 140, p. 372 à 374, 1905.

Considérations impossible à résumer sur la cryoscopie des sulfates et des chlorures de chrome. C. Marie.

Chemische Mechanik.

676. **Herz,** W. und **Fischer,** Herbert. — *„Über die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und aromatischen Kohlenwasserstoffen.“* Ber. d. Dtsch. Chem. Ges., 38, p. 1138—1144.

Die Anwendung des Verteilungssatzes lehrt, dass Essigsäure und Chloressigsäure in konzentrierteren Lösungen von Benzol, Toluol und den 3 Xylolen Doppelmolekeln bilden. In verdünnteren Lösungen dissoziieren diese Doppelmolekeln in einfache und aus Verteilungssatz und Massenwirkungsgesetz lässt sich eine Konstante dieser Dissoziation berechnen, deren tatsächliche Übereinstimmung bei verschiedenen Konzentrationen sich experimentell erweisen lässt. Bei der Pikrinsäure in toluoliger Lösung tritt ebenfalls bei höheren Konzentrationen Bildung von Doppelmolekeln ein. Phenol bildet sogar in konzentrierten toluoligen und xyloligen Lösungen dreifach polymerisierte Molekeln.

Dagegen sind Azeton und Trimethylamin in Benzol der Hauptsache nach einfach molekular. Das in vielen Tabellen niedergelegte Tatsachenmaterial muss im Original eingesehen werden.

Autoreferat (W. Herz).

677. **Padoa,** M. — *„Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora.“* (Über die Gleichgewichte zwischen Chlor- und Bromkampher.) Atti R. Acc. d. Linc., 13, II, p. 31—34, 1904.

Frühere Versuche des Verf. beschäftigten sich mit rechtsdrehendem Chlor- und Bromkampher, jetzt sollen Mischungen aus linksdrehendem Brom- und rechtsdrehendem Chlorkampher untersucht werden. Die Schmelzpunkte der verschiedensten Mischungen führen zu folgenden Schlüssen: die beiden Substanzen geben eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen der monosymmetrischen Form; dabei sind die mit weniger als 78 $^0/_0$ l Bromkampher stabil, die übrigen labil. Ausserdem existiert eine diskontinuierliche Reihe monokliner Mischkristalle. Ein racemisches Gemisch bildet sich nicht.

G. Just.

678. v. **Zawidzki**, J. — *„Über Gleichgewichte im System $NH_4NO_3 + AgNO_3$.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 47, p. 721—728, 1904.

Es wird eine vollständige Übersicht der Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen sämtlicher Gemische von NH_4NO_3 mit $AgNO_3$ geliefert, aus der zu entnehmen ist, dass die genannten Salze zwar keine Mischkristalle, dagegen aber eine Doppelverbindung $NH_4NO_3 \cdot AgNO_3$, welche bei 109,6 ⁰ erstarrt, mit einander bilden. Rudolphi.

679. Morrell, R. S. and **Hanson**, E. K. — *„Studies on the Dynamic Isomerism of α- and β-Crotonic Acids. Part I.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1520—1526, 1904.

α-Crotonic acid, M. P. 72 ⁰, was added, in known proportions, to the β-acid, F. P. 14,96 ⁰, and the freezing points of the various mixtures observed. It was found that the freezing point fell to a minimum of —1,1⁰. and then rose to 43,9 ⁰, on gradual addition of the α-acid, until the mixture contained 30,8 per cent of the β-acid. To complete the melting point curve, the lowering of the freezing point of α-crotonic acid by the β-isomeride was observed, and it was found that the curve was a continuous one from 15 ⁰ through -- 3 ⁰ (the eutectic point) to 71,9 ⁰. There is no compound of α- and β-crotonic acids between these temperatures.

β-Crotonic acid changes over into the α-form on heating, and the authors have determined the composition of the equilibrium mixture at various temperatures between 100 ⁰ and 168 ⁰, the method adopted being to rapidly cool and determine the freezing-point of the mixture, ascertaining its composition from the curve connecting freezing point and composition of known mixtures. The curve showing the transformation of β-acid into α-acid meets that showing the transformation of α-acid into β-acid at 168 ⁰, the composition at this point being $\alpha = 76\ \%$, $\beta = 24\ \%$. The boiling point of a mixture of α- and β-crotonic acids is 168 ⁰ — 174 ⁰ (cf. Michael, J. pr. Chem. [II], 46, p. 146, 1892).

No evidence has so far been obtained as to the existence of a compound of α- and β-crotonic acids between 100 ⁰ and 168 ⁰.

E. W. Lewis.

680. Lucas, Richard. — *„Über Sauerstoffentziehung durch Platin.“* ZS. f. Elektrochem., XI, p. 182—185, 1905.

Gelegentlich der Untersuchung des Gleichgewichtes SO_3, SO_2, O_2 ist von Bodländer und Köppen gefunden worden, dass bei Anwendung von Platin als Kontaktsubstanz ein Teil des Gases durch Platin absorbiert wurde. Verf. hat diese Erscheinung bei verschiedenen Temperaturen näher untersucht und durch Beobachtung der durch die Absorption von Sauerstoff hervorgerufenen Druckänderung, die sich durch Steigen der Quecksilbersäule im Manometerrohr bemerkbar machte, die Absorptionsgeschwindigkeit, den Beginn der Reaktion usw. festgelegt. Dieselbe beginnt bei ca. 615 ⁰ C, die Ursache der hier untersuchten Sauerstoffentziehung wurde in dem Iridiumgehalt des Platins gefunden, bei Anwendung von reinem, iridiumfreiem Platin liess sich keine Absorption beobachten. Autoreferat.

681. Price, T. S. and **Friend**, J. A. N. — *„The Effect of Colloidal Platinum on Mixtures of Caro's Persulphuric Acid and Hydrogen Peroxide.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1526—1533, 1904.

Caro's acid and hydrogen peroxide are caused to interact by the addition of colloidal platinum to the solution containing them, oxygen being

liberated. It was found that the velocity constants continually increased owing to

1. the gradual increase in the reactivity of the platinum during the reaction;
2. the independent and concurrent decomposition of the hydrogen peroxide and Caro's acid respectively.

Experiments do not point to any simple connection between the concentration of the platinum and the volume of oxygen evolved in a given time. E. W. Lewis.

682. Libschitz, A. und **Hasslinger**, A. — *„Über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Schwefeleisen."* Monatsh. f. Chemie, Bd. 26, p. 217 bis 225, 1905.

Reines Schwefeleisen löst sich nach Untersuchungen der Verff. in verdünnten Säuren nicht. Die Löslichkeit des gewöhnlichen Schwefeleisens beruht auf seinem Gehalt an metallischem Eisen; dieses löst sich unter Wasserstoffentwickelung auf. Der Wasserstoff reduziert Schwefeleisen zu Schwefelwasserstoff und Eisen, welch letzteres die Reaktion dann im Gange erhält. Das ursprünglich vorhandene Eisen wirkt gewissermassen als Katalystator. R. Kremann.

683. Kurbatow, W. Ja. — *„K woprosu o strojenii zakalennoj stali."* (Zur Kenntnis der Struktur des gehärteten Stahls.) Erste Mitteilung. Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 1524—1539, 1905.

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der verschiedenen Reaktive, welche zur Unterscheidung der Komponenten des gehärteten Stahls angewandt werden. Die Geschwindigkeit der Einwirkung der Salpetersäure und der Pikrinsäure, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln, ist direkt proportional dem Assoziationsfaktor des Lösungsmittels oder dem Grade der elektrolytischen Dissoziation der Lösungen. Dieses ist gefunden worden für Lösungen in Wasser, Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, Glyzerin, konz. Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol. Ein Zusatz der Nitroderivate (Pikrinsäure, Nitrophenol, Nitranilin) verändert die Wirkung des Reagens. Daraus geht hervor, dass die Zusammensetzung der gefärbten Schicht eine komplizierte ist.

Folgende vier Reagentien wurden zur Untersuchung der Stahlsorten angewandt.

Reagens A. $4^0/_0$ige Salpetersäure vom sp. Gew. 1,27 in Isoamylalkohol. Es wirkt langsam und gestattet, die geringsten Unterschiede in der Zusammensetzung der Komponenten zu erkennen.

Reagens B. $20^0/_0$ige Lösung konz. Salzsäure in Isoamylalkohol $+ {}^1/_3$ einer gesättigten Lösung von Nitranilin in Äthylalkohol. Nicht so empfindlich, aber geeignet zum Photographieren.

Reagens C. 1 T. $4^0/_0$iger Lösung der Salpetersäure in Essigsäureanhydrid, 1 T. Methyl-, 1 T. Äthyl- und 1 T. Isoamylalkohol.

Reagens D. 3 T. einer gesättigten Lösung von Nitranilin in Essigsäureanhydrid, 1 T. $4^0/_0$iger Salpetersäure in Isoamylalkohol.

Mit Hilfe des Reagens A ist es gelungen, den lamellaren Bau der Komponenten des gehärteten Stahls nachzuweisen. Mit Hilfe der Reagentien C und D kann man leicht den Sorbit und Troostit nachweisen. Austenit und Martensit bleiben nicht angegriffen.

Eine Untersuchung der relativen Härte des Martensits und des Austenits mittelst einer Polierung mit Pulvern von verschiedener Härte hat gezeigt, dass die Härte des Austenits sowohl in verschiedenen Stücken, wie auch in einem Stück verschieden ist. Verf. ist jedoch der Ansicht, dass es nötig, zwei verschiedene Bestandteile anzuerkennen, welche durch die Reagentien C und D nicht gefärbt werden, weil

1. die Härte der Kristalle und der umgebenden Masse sehr verschieden ist;
2. beim Härten ist die Kristallisation besser, wenn das Härten bei höherer Temperatur stattgefunden hat.

Bei der Anwendung der Färbemethode ist es nötig, auf die Art der Färbung zu achten, weil die Farbenunterschiede dünner Blättchen keine wesentliche Bedeutung besitzen.

Die Arbeit ist im Laboratorium École Supérieure des Mines auf Veranlassung von Prof. P. Le Chatelier ausgeführt worden.

Autoreferat (übersetzt von Centnerszwer).

684. Reiss, Emil. — *„Die Katalase der Milch.“* Zeitschr. f. klin. Med., 56 (II. T.), p. 1—12.

Die Katalase in der Milch ist an die Fettkügelchen gebunden, lässt sich aus dem Rahm ausziehen; ihre Bindung an die Milchkügelchen ist physikalisch durch Oberflächenwirkung, wie die Bindung von Substanzen an Kieselguhr. Die Katalase ist im kolloidalen Milchplasma unlöslich, aber löslich in kolloidfreien Flüssigkeiten. Da die Katalase in reinem Zustand nicht bekannt ist, und wir bisher kein anderes Kriterium als die reaktionsbeschleunigende Wirkung für Katalysatoren haben, so besteht nach Ansicht des Verf. kein wesentlicher Unterschied zwischen anorganischen Katalysatoren und organischen Fermenten. H. Aron.

Elektrochemie.

685. Kahlenberg, L. — *„Recent Investigations bearing on the theory of Electrolytic Dissociation.“* Trans. Faraday Soc., I, p. 42—64, Jan., 1905 (with discussion).

In creating the theory of electrolytic dissociation the phenomena of actual electrolysis have played a minor part. It has rather been based on the observation that for many aqueous solutions the molecular conductivity increases with the dilution, and that the osmotic pressure, lowering of freezing-point, and similar physical constants are abnormally great.

The author is of opinion that the theory is supported by isolated facts only. Comparisons of the molecular conductivities with the freezing-points at 0° and boiling points at 95° were made by the author with typical solutions of electrolytes and non-electrolytes and no such connection between those quantities as demanded by the theory was found.

According to the theory, molecular conductivities should increase with the volume, but in practice that is often not the case.

Additive properties are not a valid-argument in favour of the theory, because they occur in quantities such as molecular heats and molecular refractions where ionisation is out of the question.

Instantaneous reactions sometimes occur between insulating solutions, and hence cannot be regarded as taking place between the free ions present.

The hypothesis cannot be harmonised with the law of mass action. The agreements obtained by Ostwald in his application of the dilution law to solutions of weak organic acids are only very rough, and to electrolytes it cannot be applied at all. Rudolphi's and van't Hoff's amended formulae are purely empirical.

The power of coagulating colloids has been ascribed to free ions, but such power is not confined to solutions of electrolytes.

In the realm of non-aqueous solutions the theory proves especially impotent. We now known of such solutions that conduct electricity even better than aqueous solutions, and yet yield higher molecular weights than those computed from the formulae of the solutes. The researches of Walden on liquid sulphur dioxide are quoted as being particularly conclusive.

Prof. Kahlenberg does not think the hypothesis can be retained even in a modified form. It must give way to a conception which takes into account the affinity — of the same nature as chemical affinity — between solvent and solute. The abnormal values of molecular weights of substances in solution as determined by change of vapour tension, freezing, or melting-points, is merely a measure of the affinity between solute and solvent, and has nothing to do with any supposed dissociation; the calculation of molecular conductivities is founded upon the erroneous supposition that the solvent plays no part in the conduction.

Recent determinations of osmotic pressure by the author have similarly shown that these depend on the nature of both membrane and liquids, and are by no means in accordance with the requirements of the gas laws. Here again, as in solutions, affinity is the determining quantity. F. S. Spiers.

686. **Pissarjewsky**, L. und **Lemcke**, N. — *„Die Beziehung zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der inneren Reibung.“* Journ. d. russ. physik.-chem. Ges., 1905.

Die Verff. beschäftigten sich mit einer Untersuchung des elektrischen Leitvermögens und der inneren Reibung von NaCl in Wasser, in 9,87 % Glyzerin und in 10,54 % Mannit und kamen zu folgenden Schlüssen:

1. Das elektrische Leitvermögen ist direkt proportional dem Dissoziationsgrad α, umgekehrt proportional der inneren Reibung η und ist gleich
$$\mu = k \cdot \frac{\alpha}{\eta},$$
wo k eine Konstante ist, die den Wert hat
$$k = \mu_\infty \cdot \eta_\infty .$$
Hiernach ist
$$\alpha = \frac{\mu \cdot \eta}{\mu_\infty \eta_\infty},$$
und nicht, wie gewöhnlich angenommen wird,
$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$
2. Für eine Lösung von NaCl in Wasser, 9,87 % Glyzerin und 10,54 % Mannit hat
$$k = \mu_\infty \eta_\infty$$
ein und dieselbe Grösse, im Mittel gleich 132.

3. Der Dissoziationsgrad von NaCl ist in glyzerinwässeriger Lösung grösser, als in wässeriger, in 10,54 % Mannit dagegen ist der Dissoziationsgrad bei Verdünnungen, kleiner als v = 256, grösser als in Wasser, bei v = 512 und bei v = 1024 ein wenig kleiner als in Wasser.
4. Die innere Reibung einer NaCl-Lösung in 9,87 % Glyzerin nimmt bei den Verdünnungen von v = 16 bis v = 1024 periodisch bald zu, bald ab; eine ähnliche Erscheinung beobachtet man auch bei einer NaCl-Lösung in 10,54 % Mannit.
5. Die innere Reibung einer wässerigen NaCl-Lösung ist von v = 64 bis v = 512 kleiner als die des reinen Wassers, das Minimum liegt bei v = 128. Hierdurch bestätigt sich die Voraussetzung von S. Arrhenius, dass eine Verminderung der inneren Reibung des Wassers durch gewisse Salze, schon bei der Konzentration v = 1, durch die bedeutende Ionisation dieser Salze erklärt wird, und der daraus gezogene Schluss, dass alle Salze mit einfachen Ionen bei grossen Verdünnungen die innere Reibung des Wassers vermindern müssen, gewinnt an Gewissheit.

Dorpat, Univ., Chem. Lab. (Eing. 19. April 1905.)

Autoreferat.

687. **Plotnikow,** W. A. — „*Elektroprowodnost efirnych rastworow fosfornoj kisloty.*" (Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Phosphorsäure in Äther.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 1282—1288. 1904.

Verf. untersuchte die spezifische Leitfähigkeit der Gemische von Äther mit Phosphorsäure. Die konzentrierten Lösungen der Phosphorsäure in Äther leiten den Strom ziemlich gut (nur dreimal schlechter als wässerige Phosphorsäurelösungen derselben Konzentration). Jedoch fällt die spezifische Leitfähigkeit sehr schnell mit fallender Konzentration. Ein Maximum der Leitfähigkeit ist nicht vorhanden.

Nach der Angabe des Verf. vermindert sich die molekulare Leitfähigkeit der H_3PO_4-Lösungen mit der Verdünnung. Centnerszwer.

688. **Grossmann,** Hermann und **Krämer,** Hans. — „*Über die Einwirkung organischer Säuren auf die Leitfähigkeit der gelben Molybdänsäure.*" Chem. Ber., 36, p. 1606—1610. 1903.

689. **Grossmann,** Hermann und **Krämer,** Hans. — „*Über einige Komplexverbindungen der Molybdän- und Wolframsäure mit organischen Säuren.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 43—60, 1904.

Beide Abhandlungen stellen einen Auszug aus der Dissertation von Hans Krämer (Beitrag zur Kenntnis der Leitfähigkeit molybdän- und wolframsaurer organischer Komplexe, Münster i. W., 1904) dar. (Vergl. das Autoreferat von Hans Krämer, Phys.-chem. Centralbl., Bd. I, No. 1006, 1904.)

H. Grossmann.

690. **Fraenckel,** Paul. — „*Die Wasserstoffionenkonzentration des reinen Magensaftes und ihre Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit und zur titrimetrischen Azidität.*" ZS. f. exp. Pathol. u. Therapie, Bd. I, p. 430 bis 438, 1905.

Der Verf. bestimmte die H-Ionenkonzentration des reinen Magensaftes unter verschiedenen Bedingungen durch Gaskettenmessung (E. M. K. einer H'-Ionenkonzentrationskette gegen 1,0 n. HCl).

Er fand, dass selbst in wiederholten Versuchen bei demselben Tier aus der Leitfähigkeit allein kein sicherer Schluss auf die H'-Ionenkonzentration gezogen werden kann. Der auf elektrischem Wege gemessene HCl-Gehalt näherte sich dem titrimetrisch von Congo angezeigten bis auf die Versuchsfehler, während von Phenolphtaleïn erheblich höhere Werte angezeigt werden. H. Aron.

691. Dempwolff, C. — *„Ionenwanderung im Methylalkohol als Lösungsmittel."* Physik. ZS., 5, p. 637—641, 1904.

Die Messungen der Leitfähigkeiten und Überführungszahlen für die in Methylalkohol gelösten Salze KCl, KBr, KJ, LiCl, LiBr, NaJ, $NaCH_3O$, $AgNO_3$ führen zu den Resultaten, dass

1. wie in wässeriger Lösung, so auch in Methylalkohol die Überführungszahlen einem Grenzwert zustreben,
2. die Gültigkeit des Kohlrauschschen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen auch für Methylalkohol, wenigstens für Lösungen von KCl, KBr, LiCl und LiBr, besteht, und dass die Gültigkeit der Nernstschen Formel der Konzentrationsketten ebenfalls für methylalkoholische Lösungen erwiesen ist.

A. Becker.

692. Gallo, G. — *„Nuova determinazione del tellurio per via elettrolitica."* (Neue Bestimmung des Tellurs auf elektrolytischem Wege.) Atti R. Acc. d. Linc, 13, I, p. 713—716, 1904.

Verf. arbeitet eine neue Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Tellurs aus, da das Verfahren von Pellini nicht gestattet, grössere Mengen abzuscheiden. In einer Platinschale wird die Lösung von telluriger Säure mit Natrium- oder Kaliumpyrophosphat versetzt und dann mit einer kathodischen Stromdichte von 0,025 Amp. pro 1 qdm elektrolysiert. Die angeführten Versuche zeigen gute Resultate. G. Just.

Photochemie einschl. Photographie.

693. Ciamician, G. und **Silber,** P. — *„Azioni chimiche della luce. III."* (Chemische Lichtwirkungen.) Gazz. Chim. Ital., 34, II, p. 129—152, 1904.

Vorliegende Arbeit schliesst hauptsächlich an die erste Mitteilung der Verff. (Gazz. Chim. Ital., 32, I, p. 218, 1903); sie behandelt die Wirkung des Lichts auf Aldehyde und Ketone in den verschiedensten Lösungsmitteln und weiter die durch Licht hervorgerufenen Umwandlungen ungesättigter Verbindungen. Auf die Fülle interessanter Einzelheiten lässt sich in Kürze leider schwer eingehen. G. Just.

694. Tschugajew, L. A. — *„O triboluminescencii."* (Über die Tribolumineszenz.) Zweite Mitteilung. Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 1245 bis 1253, 1904.

Die ersten Beobachtungen über die rätselhafte Fähigkeit mancher kristallinischen Stoffe beim Reiben Licht auszusenden, hat Verf. vor zwei Jahren veröffentlicht (Ber. deutsch.-chem. Ges., 34, p. 1821). In dieser Abhandlung wird ein weiteres Verzeichnis der tribolumineszierenden organischen und anorganischen Verbindungen gebracht. Besonders häufig tritt diese Eigenschaft bei substituierten aromatischen Amiden auf.

Sehr interessant ist die Tatsache, dass in dem Falle, wenn eine optisch aktive Verbindung luminesziert, auch der andere Antipode es tut, dagen nicht die razemische Verbindung.

Ausser dieser Regel lassen sich keine anderen, insbesondere in bezug auf den Zusammenhang zwischen Triboluminеszenz und Konstitution, aufstellen. Verf. hält es für möglich, dass hier ein Zusammenhang mit der Kristallstruktur vorliegt.

Bakteriologisches Instit. der Universität Moskau. Centnerszwer.

695. Runge, C. und **Precht,** J. — *„Über das Funkenspektrum des Radium.“* Ann. d. Phys. 14, p. 418—422, 1904, 2. Mitteilung.

Durch eine neue Aufnahme mit Hilfe eines sehr reinen Bromradiumpräparates haben die Verff. das Spektrum des Radiums, namentlich im roten Teile, wesentlich vervollständigt. Die Aufnahme geschah, wie auch bei der früheren Messung, mit einem Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius; jedoch stand das Gitter dieses Mal schräg zur Einfallsrichtung der Strahlen, so dass die Na-Linien 1. Ordnung in der Gitternormalen lagen, eine Anordnung, durch welche man nur etwa die Hälfte der Dispersion, dafür aber die vierfache Intensität hat.

Am Schlusse ihrer Mitteilung geben die Verff. eine Tabelle der Wellenlängen sämtlicher bisher beobachteter Radiumlinien. Rudolf Schmidt.

696. Lehmann, H. — *„Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektra der Elemente.“* Physik. ZS., 5, p. 823, 1904.

Der Verf. kündigt in wenigen Worten an, dass es ihm gelungen sei, in Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen über die ultraroten Emissionsspektra mit Hilfe der phosphoro-photographischen Methode bis zur Wellenlänge 1700 $\mu\mu$ im Ultrarot vorzudringen und in diesem Gebiet Linien nachzuweisen, welche mit den Seriengleichungen von Kayser und Runge vorausberechnet, aber noch nicht objektiv fixiert waren.

A. Becker.

697. Baekeland, L. — *„Eine Methode zur Bestimmung der relativen Beständigkeit photographischer Abzüge.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 432—434, 1905.

Verf. empfiehlt einen Bildstreifen zwei Stunden lang einer mit Ammoniumhydrosulfid beladenen Atmosphäre auszusetzen; die beim Vergleich mit einem frischen Kontrollstreifen beobachteten Veränderungen geben die Beständigkeit dieser Drucke an. K. Schaum.

Chemie.

698. Paal, C. und **Voss,** F. — *„Über kolloidale Silbersalze.“* Chem. Ber., Bd. 37, p. 3862—3881, 1904.

699. Paal, C. und **Koch,** C. — *„Über kolloidales Selen.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 526—534, 1905 und *„Über die braune und blaue Modifikation des kolloidalen Tellur.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 534—546, 1905.

1. Der Ref. muß zunächst das Ref. No. 302, Bd. II, dahin berichtigen, dass Paal und Voss kolloidales Silberkarbonat, -phosphat, -sulfid, -chlorid, -bromid und -jodid durch Wechselwirkung dieser Salze mit der Adsorptionsverbindung des kolloidalen Silberoxyds mit den Natriumsalzen der Protalbin- und Lysalbinsäure Spaltungsprodukten der alkalischen Hydrolyse des Eialbumins (nicht Dialbumin!)*) er-

*) Wie infolge eines Druckfehlers zu lesen war.

hielten. Durch Dialyse können die kolloidalen Lösungen gereinigt und dann durch Eindunsten in fester kolloidallöslicher Form erhalten werden. Die Adsorptionsverbindung des kolloidalen Silberoxyds mit genannten beiden Säuren, wird durch Auflösen von deren Silbersalzen in fixen Alkalien gewonnen. Durch Behandeln mit Hydrazinhydrat wird das kolloidale Silberoxyd in der alkalischen Lösung zu kolloidalem Silber reduziert.

2. Paal und Koch versuchten nun mittelst obengenannter Eiweissspaltungsprodukte kolloidales Selen zu erhalten. Als sie eine wässerige Lösung von seleniger Säure in eine solche von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium eintrugen, und die entstandene Fällung mit Natronlauge lösten, trat auch bei längerem Erwärmen, selbst mit Hydrazinhydrat keine Reduktion ein. Wohl aber erfolgte in saurer Lösung eine solche durch Hydrazinhydrat. Es schied sich in roten Flocken die Adsorptionsverbindung von kolloidalem Selen mit freier Protalbin- resp. Lysalbinsäure aus. Durch Lösen in Alkalikarbonat erhielten die Verff. eine Lösung von kolloidalem Selen, aus der durch vorsichtiges Eindunsten das Hydrosol in fester, beständiger, wasserlöslicher Form erhalten wurde.
3. Tellursäure wird in Gegenwart beider obengenannter Eiweissspaltungsprodukte durch Hydrazinhydrat in alkalischer Lösung im Gegensatze zu Selendioxyd glatt in das Hydrosol des Tellurs und zwar in die braune Modifikation übergeführt. Weit schwieriger wird in alkalischer Lösung Tellurdioxyd sowie Tellursäure durch Hydroxylamin reduziert. Infolge der langsamen Reduktion tritt anfangs nur eine geringe Menge Tellurhydrosol auf, und zwar in der braunen Modifikation. Bei weiterem Kochen schreitet die Reduktion allmählich fort, indem zugleich ein allmählicher Farbenwechsel gegen braunviolett, violett, blauviolett und schliesslich in rein indigoblau eintritt. Es geht die braune Modifikation des kolloidalen Tellurs allmählich über in die blaue Modifikation. Man kann durch geeignete Mischung von kolloidalen Lösungen der blauen und braunen Modifikation jede bei dem erwähnten Übergang beobachtete Farbennuance künstlich herstellen. So dürfte auch die Gutbier-Resenscheck'sche (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 40, p. 246) „neue graublaue Modifikation" des kolloidalen Tellurs eine solche Mischung sein. Diese als Adsorptionsverbindungen mit den Natriumsalzen der beiden Eiweissspaltungsprodukte erhaltenen braunen und blauen Tellurhydrosole zeichnen sich, wie das früher beschriebene Selenhydrosol durch grösste Haltbarkeit aus und können durch vorsichtiges Eindunsten in fester, wasserlöslicher Form gewonnen werden.

R. Kremann.

700. Chilesotti, A. — *„Di due sali complessi di molybdeno."* (Über zwei komplexe Salze des Molybdäns.) Gazz. chim. ital., XXXIV, II, p. 493 bis 503, 1904.

Durch Umsetzung von Kaliummolybdänchlorid K_3MoCl_6 mit Rhodankalium KCNS erhielt Verf. ein dunkelgelbes Rhodanid $K_3Mo(SCN)_6\ 4\ H_2O$, welches sich den Rhodaniden des 3wertigen Eisens, des Aluminiums, Chroms und Vanadins anschliesst. Die wässerige Lösung erleidet beim Verdünnen hydrolytische Zersetzung, die Leitfähigkeit nimmt zu, es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, während die Lösung farblos wird.

Mit Kaliumcyanid wurde aus dem Chlorid ein sehr interessantes vom 4wertigen Molybdän sich ableitendes Doppelcyanid $K_4Mo(CN)_8\ 2\ H_2O$ erhalten. Die Untersuchung der Leitfähigkeit des gut kristallisierten gelben Salzes ergab

$$\triangle_{1024-32} = 47,$$

woraus sich die Dissoziation in 4 K'-Ionen und in das komplexe Anion $Mo(CN)_8''''$ ergibt.

Die neutrale Lösung ist sehr beständig, den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird sie jedoch zuerst rot, dann grün, zugleich entweicht Cyanwasserstoff.

Durch KOH wird in der Kälte und in der Wärme keine Zersetzung bewirkt, verdünnte HCl ist ebenfalls unwirksam, konzentrierte zersetzt unter Braunfärbung. H_2S und $(NH_4)_2S$ sind ohne Einwirkung, ebenso H_2O_2, auch $KMnO_4$ oxydiert äusserst langsam, so dass die übliche Bestimmung der Oxydationsstufe des Molybdäns auf diesem Wege versagt.

Von einigen unlöslichen Fluoriden abgesehen, ist das Doppelcyanid die erste Verbindung, welche 8 halogenähnliche Reste in direkter Bindung mit einem Metallatom enthält. H. Grossmann.

701. Bruni, G. und **Fornara,** C. — *„Sopra i sali di rame e di nickel di alcuni amminoacidi."* (Über die Kupfer- und Nickelsalze einiger Amidosäuren.) Atti R. Acc. d. Linc., 13, II, p. 26—30, 1904.

Die Verf. stellen die Cu- und Ni-Salze einer Reihe von Amidosäuren, z. B. Glykokoll, Asparagin, Amidobenzoesäuren etc. dar. Die Cu-Salze sind charakteristisch durch ihre den Kupferammoniumsalzen ähnliche Färbung; sie zeigen auch dementsprechend keine den Kupferionen zukommenden Reaktionen. Die aus einer Reihe von Versuchen sich ergebenden Eigenschaften lassen Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen. G. Just.

702. Fages Virgili, Juan. — *„De la determinación cuantitativa del arsénico pesando piroarseniato magnésico."* (Über die quantitative Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 166—192 und p. 300—301, Madrid, 1904.

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat leidet bekanntlich an folgenden Fehlern:

1. Beim Einäschern des Filters werden die am Filter noch haftenden Salzpartikelchen zu elementarem Arsen reduziert, welches sich verflüchtigt.
2. Beim Glühen des Ammoniummagnesiumarseniats reduziert das entstehende NH_3 einen Teil des Arsens, welcher sich verflüchtigt.
3. Das NH_4MgPO_4 ist nicht nur in reinem, sondern auch in ammoniakalischem oder magnesiumammoniumchloridhaltigem Wasser nicht unbeträchtlich löslich; es löst sich nämlich nach der Untersuchung des Verf., die er zur Kontrolle der älteren Angaben anstellte, ein Teil wasserfreien Ammoniummagnesiumarseniates in 2938 Teilen reinen Wassers, in 19762 Teilen einer $2^1/_2\ ^0/_0$igen Ammoniaklösung.
4. Der Ammoniummagnesiumarseniatniederschlag schliesst Verunreinigungen ein.

Um die erste und zweite Fehlerquelle zu vermeiden, löst der Verf., ähnlich wie de Koninck,*) den Niederschlag nach dem Auswaschen mit

*) De Koninck löste nur den Teil des Niederschlages vom Filter, den er mechanisch von diesem nicht trennen konnte, während Fages Virgili den ganzen Niederschlag löst.

Salpetersäure direkt vom Filter, wäscht aus, dampft Lösung und Waschwässer ein und glüht den Rückstand. Der Rückstand verhält sich beim Glühen wie ein Gemisch von NH_4NO_3, $Mg(NO_3)_2$ und As_2O_5, entwickelt also auch kein freies Ammoniak, so dass kein As reduziert werden kann. Die dritte und vierte Fehlerquelle heben sich z. T. gegenseitig auf. Darum empfiehlt der Verf. auf Grund seiner Untersuchungen, den Korrektionsfaktor von 0,0013 g Arsen pro 100 ccm der Flüssigkeit, d. h. sowohl der Lösung, in der der Niederschlag erzeugt ist, als auch der NH_3-haltigen ($2^1/_2$ %) Waschwässer, nicht immer in Anwendung zu bringen. Fehlerquelle No. 3 und No. 4 heben sich auf, wenn Waschwasser + Lösung 250—350 ccm betragen; ist die Gesamtmenge der Flüssigkeit geringer, so wäscht man so lange weiter, bis etwa 300 ccm erreicht sind, ist sie grösser, so addiert man zu dem gefundenen As für jedes Mehr von 100 ccm 0,0013 g elementaren Arsens. Werner Mecklenburg.

Varia.

703. Kamerlingh Onnes, H. — „*The importance of accurate measurements at very low temperatures.*" Comm. phys. Lab. Leiden, Supplement No. 9, p. 1—30.

Die Arbeit, ein Auszug aus der Rektoratsrede, gehalten am 329. Jahrestag der Leidener Universität (8. Februar 1904), fängt an mit einer historischen Übersicht über die Verflüssigung der Gase und die Erhaltung niederiger Temperaturen, von der Verflüssigung des Ammoniaks durch van Marum ab bis zur Verflüssigung des Wasserstoffes durch Dewar.

Dann wird das glückliche Zusammenarbeiten der Technik mit der Physik in diesem Gebiet skizziert. Dieses bedingt aber zugleich, dass der Experimentator, der zuletzt das Ziel erreicht, welches er seit Jahren verfolgt hat, den Zustand wieder genau so ungenügend findet als er zuerst anfing. Welche Ausbreitung der jetzigen Hilfsmittel (sei es vielleicht in anderer Richtung) wird nötig sein, um die Bedürfnisse der nahen Zukunft zu befriedigen? Wir haben nur an das neu entdeckte, aber noch nicht verflüssigte Helium zu denken, von dem an erster Stelle die kritische Temperatur durch genaue Messungen ermittelt werden muss. Und wenn wir mit flüssigem Helium arbeiten werden wie wir es jetzt mit Wasserstoff tun, wird dann nicht ein noch flüchtigeres Koronium oder Nebulium entdeckt sein?

Das Auge wird dann abgewandt vom weiten Gebiet, das noch durch die Pioniere entdeckt werden muss, und dem Felde zugewandt, welches bereits gewonnen ist, um zu untersuchen, was von dessen Bearbeitung erwartet werden kann. Das van der Waalssche Gesetz korrespondierender Zustände gibt das beste Urteil hierüber. Wäre dieses Gesetz exakt richtig, so könnten wir sehr weit kommen in einer Übersicht über die ganze Zustandsgleichung mittelst Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur allein. Wir hätten dazu nur die entsprechenden Teile des reduzierten Zustandsgebietes für normale Stoffe von sehr verschiedener Flüchtigkeit aneinanderzureihen. Solche Übersichten haben einen grossen Wert, jedoch ist es für manche Fragen unbedingt notwendig, ein möglichst grosses Zustandsgebiet für ein und denselben Stoff bearbeitet zu haben. Da Wasserstoff hierfür jetzt am meisten geeignet ist, müssen wir suchen, die Schwierigkeiten, die dieser Untersuchung besonders für niedrige Temperaturen jetzt noch anhaften, zu überwinden.

Auch die Abweichungen der Stoffe vom Gesetze korrespondierender Zustände sind von grosser Bedeutung. Sind diese einmal über das ganze Zustandsgebiet bekannt geworden, dann werden die Zustandsgleichungen in den Vordergrund treten; wir werden dann in der empirischen Zustandsgleichung für jeden Stoff alles, was wir jetzt in gesonderten Tabellen über Kompressibilitätskoeffizienten, Ausdehnungskoeffizienten usw. aufsuchen müssen, in einem Bilde vereinigt haben.

Für ein weiteres Vordringen in dieser Richtung können nur genaue Messungen dienen. Verschiedene Schwierigkeiten, die hier vorliegen, machen einen schnellen Fortschritt hier nicht möglich. Die Zeit ist nicht mehr fern, dass in jedem Laboratorium die Physiker sich ein spezielles Gebiet zur Bearbeitung auswählen werden. Es ist die Pflicht der kryogenen Laboratorien, die Bedingungen für das Erhalten konstanter Temperaturen über das ganze Gebiet unter dem Gefrierpunkt des Wassers zu erfüllen. Es wird dann näher eingegangen auf die Probleme, deren Beantwortung im kryogenen Laboratorium angestrebt werden muss, insbesondere wenn wir eine Einsicht in die innere Struktur der Materie und in die Wirkung der Kräfte zwischen den kleinsten Teilchen erlangen wollen. So muss zunächst, wie schon betont, die Abhängigkeit des Druckes von Temperatur und Volum, die thermische Zustandsgleichung, gefunden werden. Dann die Gleichung, welche die Erscheinungen der inneren Reibung in verschiedenen Zuständen bestimmt, die thermokinetische Zustandsgleichung; ebenso Kapillarität, Wärmeleitung usw. Ein noch weiteres Gebiet eröffnet sich, wenn man sein Auge auf das Gebiet ausserhalb der Thermodynamik wendet. Es wird hingedeutet auf Untersuchungen, welche zur Zustandsgleichung der Elektronen (Elektrizitätsleitung in Metallen, besonders bei sehr niedrigen Temperaturen) führen werden, weiter auf die magnetische, galvanomagnetische, thermomagnetische, thermoelektrische Zustandsgleichung, zu denen sich noch die dielektrische, die optische und die magnetooptische gesellen.

In welche Richtung wir auch blicken, überall wird exakte unablässliche Arbeit in grosser Quantität von den kryogenen Laboratorien verlangt. Das Radium mit seinen wunderbaren Eigenschaften weist ausserdem darauf hin, dass wir bald noch ganz andere Bahnen zu betreten, andere Fragen zu lösen haben werden.

Phys. Inst. d. Univ. Leiden. Keesom.

704. Tschugajew, L. A. — „*Zamietka o proischoshdenii nefti.*“ (Eine Notiz über die Entstehung der Naphtha.) Sitz.-Protokolle russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 453—455, 1904.

Aus der Tatsache, dass das Vaselinöl und andere höhere Fraktionen des Petroleums optisch aktiv sind, zieht Verf. den Schluss, dass die Naphtha organischen Ursprungs ist. Centnerszwer.

705. Rakusin, M. A. — „*Optitscheskoje izsliedowanie nefti i produktow jeja peregonki.*“ (Optische Untersuchung der Naphtha und ihrer Destillationsprodukte.) Sitz.-Protok. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 456—457; Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 554—559, 1904.

Verf. bestimmte das Drehungsvermögen verschiedener Naphthaprodukte. Es ergab sich, dass die Mehrzahl der Produkte sowohl der Bakuschen wie der Grosnyschen Naphtha, wie auch der aus amerikanischen Naphtha her

gestellten Viscolite (von Vacuum Oil Company) die Polarisationsebene rechts drehen. In Anbetracht dessen kommt Verf. zu folgenden Schlüssen:

1. in den Molekülen der Naphthakohlenwasserstoffe sind asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden;
2. diejenigen Naphthaarten, deren Drehung keinem Zweifel unterliegt, sind organischen Ursprungs;
3. Naphtha und „Masut" enthalten suspendierte Kohleteilchen, aber beide in verschiedener Menge.

Centnerszwer.

706. **Walden,** P. I. — *„K woprosu o proischoshdenii nefti. Po powodu zamietki L. A. Tschugajewa."* (Zur Frage nach der Entstehung der Naphtha. Bemerkung zur Notiz des L. A. Tschugajew.) Sitz.-Prot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 607—611, 1904.

In Anbetracht der Notiz von Herrn Tschugajew macht hier der Verf. auf seine Ausführungen in dieser fundamentalen Frage, welche im Jahre 1900 in der Naturw. Rundschau (15, No. 12—16) veröffentlicht wurden, aufmerksam.

„Um nur nebenbei zu zeigen, dass selbst die Geologie mit der Stereochemie in manchem Zusammenhang stehen kann, sei auf den folgenden Fall hingewiesen. Über die Entstehung des Erdöls (Naphtha) streiten bekanntlich zwei Theorien: die von Mendelejew vertretene nimmt an, dass das Erdöl durch Einwirkung von Wasser auf Kohlenstoffeisen sich gebildet habe; dagegen nimmt Engler an, dass Fettsubstanzen vorwiegend mariner Lebewesen unter Druck und Wärme oder Druck allein das Erdöl geliefert haben. Beide Theorien haben eine experimentelle Bestätigung erfahren. Wenn nun nachgewiesen werden kann, dass das Erdöl optische Aktivität besitzt, so ist damit zweierlei dargetan:

1. dass das Erdöl nicht aus Eisenkarbiden gebildet sein kann, weil hierbei ausschliesslich optisch inaktive Produkte sich bilden müssen, sondern dass es aus organischer (optisch aktiver) Materie des Tier- oder Pflanzenleibes entstanden sein muss;
2. dass die Temperatur der Zersetzung dieser organischen Materie eine relativ niedrige sein muss, indem im anderen Fall eine Inaktivierung der Abspaltungsprodukte eingetreten wäre.

Tatsächlich habe ich bisher eine Angabe gefunden, welche für die optische Aktivität des Erdöls (der Naphtha) spricht; Biot*) gibt eine Drehung von $\alpha_\gamma = -15{,}21^0$ (für $l = 200$ mm) an für ein sorgfältig rektifiziertes, mit „le naphte" bezeichnetes Produkt. Sollte diese Tatsache sich bestätigen, so wird man auch Rückschlüsse auf die Natur der zersetzten organischen Substanz machen können."

Centnerszwer.

707. **Rakusin,** M. A. — *„Optitscheskoje izsljedowanie nefti i produktow jeja peregonki."* (Optische Untersuchung der Naphtha und ihrer Destillationsprodukte.) Zweite Mitteilung. Sitz.-Prot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 611—613, 1904.

Im Gegensatz zu den Mineralölen, welche die Polarisationsebene rechts drehen, drehen die tierischen und die Meistzahl der pflanzlichen Öle die Polarisationsebene links. Weiter fand der Verf., dass durch fortgesetzte

*) Compt. rend., 18, 140 (1885). Eine weitere Angabe über optisch aktive Mineralöle finde ich bei Soltsien, Chem. Centralbl., 1898, I, 869. (Anmerkung des Verf.)

Reinigung die Drehung der Naphthafraktionen abnimmt. Er schlägt vor, diese Eigenschaft zur Unterscheidung verschiedener Öle anzuwenden.
Centnerszwer.

708. **Rakusin,** M. A. — „*Optitscheskoje izsliedowanie nefti i produktow jeja peregonki.*" (Optische Untersuchung der Naphtha und ihrer Destillationsprodukte.) III. Mitteilung. Sitz.-Prot. d. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 777—780, 1904.

Der Verf. hat verschiedene Fraktionen der kaukasischen und der amerikanischen Naphtha sowie verschiedene pflanzliche Öle auf ihre Drehung untersucht. Die Zahlen sollen später angegeben werden.
Centnerszwer.

709. **Charitschkow,** K. W. — „*K woprosu o proischoshdenii nefti.*" (Zur Frage nach der Entstehung der Naphtha.) Sitz.-Prot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 927—928; Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 1091 bis 1096, 1904.

Verf. hält den Schluss, dass die optische Aktivität der Naphthaprodukte ihren organischen Ursprung beweist, für nicht bindend. Er hält immer noch an der mineralischen Entstehungstheorie der Naphtha von Roche fest. Einen Beweis dieser Theorie erblickt er in der Untersuchung der Gasprodukte der Moorvulkane. Eine Anzahl Analysen dieser Gase werden mitgeteilt. Centnerszwer.

710. **Tschugajew,** L. A. — „*Po powodu zamietki P. I. Waldena w No. 5 Protokolola R. F. Ch. Obschtschestwa za 1904 g.*" (Zur Bemerkung des Herrn P. J. Walden in No. 5 der Protokolle der russ. phys.-chem. Ges. 1904.) Sitz.-Prot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 925—927, 1904.

Verf. hält die Hypothese von Engler über die Entstehung der Naphtha aus Fischfetten für unwahrscheinlich und neigt zur Ansicht, dass das Erdöl pflanzlicher Abstammung ist, wofür auch ihre zyklische Natur zu sprechen scheint. Centnerszwer.

711. **Féry,** Ch. — „*Thermomètre intergrateur.*" C. R, t. 140, p. 367 à 368, 1905.

Déscription d'un appareil qui peut donner avec précision la température moyenne d'un milieu. C. Marie.

712. **B. W.** — „*Berücksichtigung der Keramik bei der Ausbildung der Chemiker.*" Sprechsaal (Koburg), 38, p. 85—87, 1905.

Zahlreiche und grosse Gewerbezweige stellen immer neue Aufgaben an die Keramik und sind oft darauf angewiesen, selbst keramische Methoden sowohl in der Fabrikation wie bei der Prüfung ihrer Erzeugnisse einzuführen. Als Beispiele werden angeführt: Abhängigkeit der elektrischen Isolierfähigkeit des Porzellans von der Zusammensetzung seiner Glasur, Beeinflussung des Lichteffektes durch die bei Herstellung der Lampenglocken verwendeten Trübungsmittel, die Ausfindung geeigneter Diaphragmen für die verschiedenen elektrochemischen Prozesse; auch die Herstellung der Glühstifte für die Nernstlampen sowie diejenige der elektrischen Kohlen lehnen sich eng an die Keramik an. Die Berücksichtigung der Keramik bei der Ausbildung der Chemiker dürfte auch dem immer dringender werdenden Verlangen nach vermehrter Pflege der anorganischen Chemie entsprechen, ohne den wissenschaftlichen Sinn der Studierenden zu gefährden — es sei nur der Arbeiten über keramische Fragen von Pettenkofer, Fremy,

Ebelmen, Seger, Schott, Spring, Zsigmondy u. a. m. gedacht. Der glückliche Umstand, dass in der unmittelbaren Nähe der Technischen Hochschule zu Charlottenburg sich die Berliner Königl. Porzellanmanufaktur nebst der ihr angeschlossenen Chemisch-Technischen Versuchsanstalt befindet, macht Berlin zur Durchführung des hier erörterten Vorschlages besonders gut geeignet, und die hierzu benötigte Vermehrung der Arbeitsplätze für die Praktikanten wie für die Assistenten der Versuchsanstalt dürfte kaum grössere Mehrausgaben beanspruchen. B. W.

Bücherbesprechungen.

713. **Menschutkin**, B. N., Assistent am Polytechnikum zu St. Petersburg. — „*M. W. Lomonossow kak physiko-chimik. K istorii chimii w Rossii.*" (M. W. Lomonossow als Physikochemiker. Zur Geschichte der Chemie in Russland.) Separatabdruck aus den „Nachrichten des Polytechnikums zu St. Petersburg" für 1904, 300 Seiten. Mit 7 Tafeln und 15 Abbildungen im Text.

In diesem Werke behandle ich die physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Arbeiten eines der grössten russischen Gelehrten, des Professors der Chemie an der Akademie der Wissenschaften und an der Universität zu St. Petersburg M. W. Lomonossow (1711—1765); seine Arbeiten und Ansichten sind hauptsächlich auf Grund der bis jetzt noch nicht veröffentlichten Manuskripte, die sämtlich hier gedruckt sind, geschildert. Ein zweijähriges Studium dieser und seiner Dissertationen hat ergeben, dass Lomonossows Anschauungen für jene Zeit, wo die Phlogistontheorie ihren höchsten Blütepunkt erreicht hat, höchst merkwürdig sind, und zwar sind seine Hauptleistungen:

In der Physik: Begründung einer atomistischen Theorie (1742), einer mechanischen Theorie der Wärme (1744, wo die Wärme als eine Art Bewegung betrachtet wird), einer mechanischen Theorie der Gase (1749, der jetzigen kinetischen Theorie vollkommen analog).

In der Chemie: Deutung der Gewichtszunahme der Körper beim Verbrennen durch Vereinigung derselben mit Luft (1748), Versuche des Glühens der Körper in zugeschmolzenen Gefässen, wobei keine Gewichtszunahme eintrat (1756), erste Formulierung des Prinzips der Erhaltung des Stoffes (1748), Gründung der physikalischen Chemie (Vorlesungen derselben in der Universität zu St. Petersburg in 1751—1753), quantitative physikalisch-chemische Versuche, grösstenteils über Lösungen (1752—1756), Stiftung des ersten chemischen wissenschaftlichen Laboratoriums zu St. Petersburg (1748). Autoreferat.

714. **Gerard**, Eric. — „*Lecons sur l'Electricité professées à l'institut électrotechnique Montéfiore. 7ième Edition. Tome 2ième. — Transformations. Canalisation et Distribution de l'énergie électrique. Applications de l'électricité à la Télégraphie, à la Téléphonie, à l'Eclairage, à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la Traction, à la Métallurgie et à la Chimie industrielle.*" Paris, Gauthier-Villars, Editeur, 1905. Prix 12 fr.

L'enoncé seul des matières traitées dans ce second volume d'un Traité universellement apprécié montre l'intérêt de cet ouvrage mis par l'auteur au courant des derniers perfectionnements réalisés. Le succès justifié par les nombreux éditions successives rend inutile une longue analyse. Nous nous

contenterons de signaler comme s'adressant plus particulièrement aux lecteurs de ce Recueil le chapître XXXVIII qui traite de la transmission et de la distribution de l'énergie électrique et dont une partie importante est consacré à l'étude de l'utilisation des chutes d'eau. Un grand nombre d'exemples pris dans les installations les plus considérables précède un intéressant parallèle économique entre les deux sources d'énergie, chute d'eau et machine à vapeur. Ce chapître présente au intérêt particulier pour tous ceux qui s'occupent des applications industrielle de l'Electrochimie.

Celle-ci et ses deux branches principales, électrothermie et électrolyse occupe dans l'ouvrage la place due à son importance.

En résumé, ce livre doit être lu par tous ceux qui de près ou de loin s'intéressent à l'électricité et désirent acquérir une idée exacte de ses applications actuelles. C. Marie.

715. Watts, W. Marshall. — *„An Introduction to the Study of Spectrum Analysis."* Longmans, Green & Co., 39 Paternoster Row., London, 1904. pp. 325, 135 illustrations. Price 10/6 net.

Recent years have seen the growth of a considerable interest in spectrum analysis quite outside the ranks of the professed astro-physicist or spectroscopic-chemist. For this the discovery of the Zeeman effect and the increased attention that has been given to the study of radiation must be held responsible, and there was therefore ample room for a book such as the one now before us, which is admirably suited, say, to physicists approaching practical spectroscopy for the first time. The author explains principles and procedure from the beginning, and bearing in mind the requirements of the class of investigators just alluded to, he does not fail to give an account of the very latest developments in this method of analysis, such, for example, as the use of the echelon grating, which has proved so invaluable an engine of research in the elucidation of the Zeeman phenomenon.

About one-third of the book very properly consists of spectra catalogues, but considering its scope we think that a greater proportion of the text could with advantage have been devoted to a more complete account of methods and instruments, rather than to a perhaps over-elaborate description of actual spectra obtained under the various conditions instanced. F. S. Spiers.

716. Linders, Olof. — *„Die Formelzeichen. (Ein Beitrag zur Lösung der Frage der algebraischen Bezeichnung der physikalischen, technischen und chemischen Grössen.)"* 96 S., Lex. 8⁰. Mit 10 Tab., Leipzig, Jäh & Schunke, 1905. Preis 5 Mk.

Dieses Buch bringt eine übersichtliche Zusammenstellung der in einigen viel verbreiteten Handbüchern benutzten Bezeichnungen und eine Anzahl der bis jetzt bekannt gewordenen, von technischen und wissenschaftlichen Vereinen ausgearbeiteten Vorschläge und ausserdem drei vom Verfasser selbst ausgearbeitete neue Bezeichnungsvorschläge.

Es ist höchst dankenswert, dass sich der Verf. der mühsamen Aufgabe unterzogen hat, die grosse Mehrzahl der physikalischen, technischen und chemischen Grössen zu sammeln und in Gruppen übersichtlich zusammenzustellen. Damit ist eine ausreichende Grundlage für die weitere rationelle Behandlung der Sache geschaffen und sicherlich wird das Erscheinen des Buches die Lösung der ebenso wichtigen wie schwierigen Bezeichnungsfrage wesentlich fördern und erleichtern. Rudolphi.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. Juni 1905. No. 12.

Physik.

717. **Beketow,** N. N. — *„Radij kak posrednik meždu nastojaščeju wiesomoju meterieju i efirom."* (Radium als Vermittler zwischen der wirklichen wägbaren Materie und dem Äther.) Sitz. Prot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 329—331, 1904.

Um die Frage nach der Quelle der vom Radium ununterbrochen ausgestrahlten Energie zu beantworten, nimmt der Verf. an, dass der Lichtäther, unabhängig von verschiedenen Licht- und magnetischen Schwingungen, welche ihm von aussenher zugeführt werden, an und für sich eine Quelle lebendiger Kraft bildet. Die Atome des Rd besitzen nun — dank ihrem hohen Atomgewicht — die Fähigkeit, die Bewegung der Ätherteilchen zu verlangsamen, was einerseits ihre Kondensation in gewöhnliche Moleküle, andereits aber eine Umwandlung der kinetischen Energie in Wärme zur Folge hat. Centnerszwer.

718. **Heschus,** N. A. — *„Teplowyja djejstwia lutschej radija."* (Les actions calorifiques des rayons du radium.) Journ. de la Soc. phys.-chim. russe, 35, II, p. 525—530, 1903.

1. Les corps (le verre du thermomètre et les metaux de l'élément thermoélectrique) soumis à l'action du bromure de radium s'échauffent d'abord (max. $+0,6^{0}$), puis leur température s'abaisse graduellement, après quoi ils perdent pour quelque temps leur sensibilité pour les rayons du radium. Cette sensibilité se retable plus vite dans les metaux que dans le verre. En tournant le thermomètre par rapport au radium on peut constater de nouveau l'échauffement.
2. La température d'un corps devenu radioactif sous l'influence prolongée du radium s'abaisse un peu au dessous de la température ambiante, lorsque le corps est mis à l'abri contre l'action du radium.
3. Il faut conclure de là que la température du radium doit être moindre que la température du l'air ambiant. L'échauffement des corps sous l'influence du radium doit être attribué aux absorptions, aux condensations ou aux actions chimiques.
4. Quant à la diminution inperceptible du poids du radium, il ne faut pas oublier que l'énergie dépend non seulement de la masse mais aussi de la vitesse. M. N. Beketoff en se fondant sur ce principe présente beaucoup d'exemples de l'équilibre interne instable des corps analogues au radium. (Journ. de la Soc. phys.-chim. russe, 1903, No. 3.) On peut esperer que toutes les qualités du radium qui paraissent maintenant énigmatiques et exceptionnelles seront bientot devoilées. Résumé d'auteur.

719. **Heschus,** N. A. — *„Teplowyja djejstwija bromistawo radija naftalina i kamfory."* (Les actions calorifiques du bromure de radium, du naphtaline et du camphre.) Journ. de la Soc. phys.-chim. russe, 37, II, p. 1—9, 1905.

Les expériences produites par MM. N. Hesehus et N. Gueorguiewsky montrent que les actions du naphtaline et du camphre sur les thermomètres ordinaires et électriques sont pareilles à celles du radium, mais seulement 3 fois à peu près plus faibles. Par conséquent les nouvelles expériences confirment les conclusions faites par les auteurs de ses expériences antérieures (Journ. de la Soc. phys.-chim. russe, 1903): l'élevation de la température est due principalement à l'absorption de l'émanation du radium par les thermomètres mêmes.

Résumé d'auteur.

720. **Hesehus**, N. A. — „*Diejstwie lučej radija na elektrisaciju prikosnowenija.*" (L'action des rayons du radium sur l'électrisation du contact.) Journ. Soc. phys.-chim. Russe, 37, II, p. 29—34, 1905.

(Les expériences étaient produites au commencement de 1903 par l'auteur et Mr. N. Georgiewsky.)

1. L'ébonite, le soufre et le selenium sous l'influence du radium s'électrisent d'abord négativement par contact ou par frottement avec les mêmes corps qui n'étaient pas soumis à cette influence: mais après l'action prolongée (plusieurs heures) ils possèdent au contraire la capacité de s'électriser positivement. Ce la montre qu'avant l'action predominante du radium est l'échauffement et puis celle de la dissociation (la production des ions ou des électrons).
2. Le verre, le quartz et le mica s'électrisent positivement tout de suite, après quelques minutes de l'action du radium. Il est intéressant que ces derniers corps sont eux mêmes positifs par rapport aux premiers corps, et par conséquent ils possèdent une plus grandes capacité de dissociation. (Voir mon travail „Sur l'électrisation du contact et la dureté", Journ. de la Soc. phys.-chim. Russe, 1901.)
3. L'influence du radium sur les métaux est très faible, presque nulle.

Résumé d'auteur.

721. **Hesehus**, N. A. — „*Elektrisacija soprikosnowenija splawow.*" (L'électrisation du contact des alliages.) Journ. Soc. phys.-chim. Russe, 37, II, p. 35—38, 1905.

Les éxperiences faites par N. N. Georgiewsky et l'auteur ont donné le résultat principale suivant: „Les alliages (par exemple celles de Wood, de Lipowitz, 50 Zn + 50 Pb et 90 Zn + 10 Sb) dont les temperatures de fusion sont considerablement moindres que celles des métaux integrants prennent leurs places dans la série électromotrice de Volta plus près de son bout positif que les alliages dont les points de fusion ne présentent pas des particularités extrêmes et qui se rangent dans la série de Volta conformement à leur compositions." Résumé d'auteur.

722. **Markwald**, W. — „*Über das Radiotellur IV.*" Chem. Ber., Bd. 38, p. 591—594, 1905.

Während Radiotellurchlorid durch Hydrazinhydrat nicht gefällt wird, reduziert es schweflige Säure, wenn auch schwieriger als Selen und Tellur. Wird ein durch Reduktion mit schwefliger Säure gewonnenes Gemenge von Tellur, Selen und Radiotellur in Salpetersäure gelöst, zur Trockene gedampft und die Oxyde in Ammoniak gelöst, lösen sich nur Selen und Tellur, während Radiotellur, dem nach seiner vermutlichen Stellung im periodischen System die Rolle eines Säureanhydrids nicht mehr zukommt, ungelöst

bleibt. Die Trennung ist sehr gut; der Rückstand ist enorm radioaktiv, während das aus der Lösung abgeschiedene Tellur nur schwache Radioaktivität zeigte. Der Verf. studierte die Abklingung von so gewonnenem auf einem Silberplättchen niedergeschlagenen Tellur und fand, dass sie dem Gesetz: $J_t/J_0 = e^{-\lambda t}$ gehorcht. Es ist daher Radiotellur ein einheitlicher radioaktiver Stoff und nicht mit Polonium identisch. Mme. Curies Polonium dürfte ein Gemenge radioaktiver Stoffe gewesen sein und Radiotellur enthalten haben. R. Kremann.

723. Henrich, F. — „*Untersuchungen über die Thermalquellen von Wiesbaden und deren Radioaktivität.*“ Monatshefte f. Chem., Bd. 26, p. 149 bis 184.

Nach einer kurzen geologischen Einleitung bespricht der Verf. die örtlichen Verhältnisse der Wiesbadener Thermalquellen.

Die Radioaktivität derselben, die der Verf. schon vor einiger Zeit (Chem. Ztg., 1904, p. 575) beobachtet hatte, rührt keinesfalls aus dem Muttergestein, da sich dieses als völlig inaktiv erwies. Von den Wiesbadener Thermalquellen wurden untersucht, der Kochbrunnen, die Adlerquelle und die Schützenhofquelle und zwar die Gase, das Wasser und die Sinter der verschiedenen Quellen.

Die Gase der drei Quellen wurden vom Verf. neuerdings analysiert und es zeigte sich beim Vergleich mit den Analysen früherer Autoren, dass die Zusammensetzung mit den Jahren stark variiert. Selbst innerhalb von vierzehn Tagen änderte sich die Zusammensetzung der Adlerquelle. Die Gase bestehen aus Kohlensäure, Sauerstoff und, wie spektroskopische Untersuchungen ergaben, argon- und xenonhaltigen Stickstoff neben unmessbaren Spuren von Schwefelwasserstoff.

Die Radioaktivität der Gase wies der Verf. sowohl auf photographischem Wege als auch auf elektrischem Wege nach. Zu den quantitativen Bestimmungen bediente sich der Verf. vornehmlich letzterer Methode. Um den Träger der Radioaktivität zu ermitteln, entfernte der Verf. systematisch einen Bestandteil um den anderen und bestimmte von neuem die Stärke der Radioaktivität. Bei allen drei untersuchten Quellen ergab sich, dass nach Entfernung der Kohlensäure (und den geringen Spuren Schwefelwasserstoff) das Gas bedeutend stärker radioaktiv war, also CO_2 nicht der Träger der Radioaktivität ist. Mittelst einer äusserst sinnreich erdachten Versuchsanordnung (vgl. das Original) entfernte der Verf. nun durch Überleiten der kohlensäurefreien Quellgase der Schützenhofquelle über glühendes Magnesium den Stickstoff. Das zurückbleibende Gas war enorm radioaktiv; das auf 184.4 Volt geladene Elektroskop wird innerhalb 4 Minuten vollkommen entladen. Es erscheint dem Verf. wahrscheinlich, dass der radioaktive Bestandteil der Thermalquellengase ein Gas ist. Es dürften ähnliche Emanationen vorliegen, wie sie aus wässerigen Radiumbromidlösungen erhalten wurden. Diese Vermutung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass die Radioaktivität der von Kohlensäure befreiten Gase nach 14tägigem Stehen auf die Hälfte des Anfangswertes sinkt, was auch für die Emanation des Radiumbromids charakteristisch ist.

Um die Radioaktivität der Thermalwässer zu prüfen, führte der Verf. durch Auskochen derselben deren radioaktiven Bestandteil in ein abgemessenes Quantum atmosphärischer Luft über und untersuchte die Radioaktivität dieser Luft. Das Wasser der Schützenhofquelle erwies sich als am stärksten radioaktiv.

Auch Wasser von Süsswasserquellen in der Umgebung von Wiesbaden erwies sich als radioaktiv. Die langsame Erkaltung der Wiesbadener Thermalquellen erklärt der Verf. als möglicherweise bewirkt durch die Wärmeentwickelung der sich stets zersetzenden Emanation, die die Thermalwässer enthalten. Von den sich aus den Quellen absetzenden Sintern erwiesen sich die eisenärmeren, kalkreicheren stärker radioaktiv. Die im Wasser gelösten Salze, die beim Eindampfen hinterbleiben, erwiesen sich nur schwach radioaktiv. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

R. Kremann.

724. Conrad, V. und **Topolansky**, M. — *„Elektrische Leitfähigkeit und Ozongehalt der Luft."* Physik. ZS., 5, p. 749—750, 1904.

An der Zentralanstalt für Meteorologie in Wien werden regelmässige Ozonmessungen der Luft mit Jodkleisterpapier angestellt und gleichzeitig elektrische Zerstreuungsmessungen mit einem Apparat nach Elster und Geitel. Die Verff. stellen die Resultate beider Beobachtungsreihen nebeneinander und finden, dass im allgemeinen die Zerstreuungswerte mit steigendem Ozongehalt zunehmen, dass also ein Zusammenhang zwischen der Verfärbungsintensität der Jodkleisterpapiere und der Zerstreuung besteht; welcher Art dieser Zusammenhang ist, lassen die Beobachtungen aber nicht feststellen.

A. Becker.

725. Lohr, E. — *„Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriums mit der Induktionswage."* Sitzungsber. d. Wien. Akad., mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIa, Bd. 113, p. 911—923, 1905.

Der Verf. bediente sich der Wienschen Induktionswage (cf. Wiedem. Ann., 49, p. 306, 1893), die auf der Kompensation einer, durch ein Metallstück, dessen Leitfähigkeit gemessen werden soll, in einem Teil einer Wheatstonschen Brückenkombination hervorgerufenen Induktionswirkung, durch eine bekannte Induktionswirkung im zweiten Teil. Die Induktionswirkung des Metalles ist nur von dessen Leitfähigkeit abhängig. Nach Besprechung der teilweise abgeänderten Versuchsanordnung teilt der Verf. seine Versuchsergebnisse über die Bestimmung der Leitfähigkeit des Natriums und deren Temperaturkoëffizienten mit, die mit den durch andere Methoden ermittelten Werten in guter Übereinstimmung stehen. Für die specifische Leitfähigkeit ergibt sich $\lambda_{18\cdot 7} = 21\cdot 5 \times 10^{-5}$, für den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit $10^3 \cdot \alpha = 4\cdot 336$.

R. Kremann.

Stöchiometrie.

726. Werner, A. — *„Beiträge zum Ausbau des periodischen Systems."* Chem. Ber., 38, p. 914—921, 1905.

Es ist nicht zweckentsprechend bei der Zusammenstellung von periodischen Systemen allzuviele Analogien durch Zusammenfassung von Elementen zu Elementargruppen zum Ausdruck bringen zu wollen. Es können Analogien in den Eigenschaften von Elementen bestehen, denen eine nähere Verwandtschaft nicht zukommt. Der Verf. schlägt nun eine Übersicht der Elemente vor, in der entfernte Analogien für die natürliche Systematik ganz ausser Betracht gelassen und nur die Hauptcharaktere in dieser Hinsicht berücksichtigt sind. Der Ref. glaubt am besten seiner Aufgabe gerecht zu werden, wenn er die vom Verf. mitgeteilte Anordnung hier wiedergibt.

(Siehe Tab. 1.)

—																															—	—
H 1,008																															—	He 4
Li 7,03																										Be 9,1	B 11	C 12	N 14,04	O 16,0	Fl 19	Ne 20
Na 23,05																										Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,4	P 31,0	S 32,06	Cl 35,45	A 39,9
K 39,15	Ca 40,1																Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,2	Mn 55,0	Fe 55,9	Co 59,0	Ni 58,7	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72	As 75,0	Se 79,8	Br 79,9	Kr 81,1
Rb 85,4	Sr 87,6																Y 89,0	Zr 90,7	Nb 94,0	Mo 96,0	—	Ru 101,7	Rh 103,0	Pd 106	Ag 107,99	Cd 112,4	Jn 114	Sn 118,5	Sb 120	Te 127,6	J 126,95	X 128
Cs 133	Ba 137,4	La 138	Ce 140	Nd 143,6	Pr 140,5	—	—	Sa 150,3	Eu 151,79	Gd 156	Tb 160	Ho 162	Er 166	–	Tu 171	Yb 173	—	—	Ta 183	W 184	—	Os 191	Ir 193	Pt 194,8	Au 197,2	Hg 200,3	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,5	—	—	—
—	Ra 225	La α ?	Th 232,5	—	—	—	—	—	U 239,5	—	—	—	—	—	Ao ?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Pb α	Bi α	Te α	—	—

Tab. 1.

Der Verf. kennt 4 Periodenarten:
1. Die kleine H—He-Periode;
2. die aus acht Elementen bestehenden Na- und Li-Perioden;
3. die beiden 18 Elemente umfassenden Perioden des K und Rb;
4. die Cs- und Ra-Periode, von welch letzterer nur Ra, Th und U bekannt seien.

Einen Anhaltspunkt für die Zahl der in den unvollständigen Perioden zu erwartenden Elemente will der Verf. in der mittleren Zunahme des Atomgewichts von zwei aufeinanderfolgenden Elementen, die für die Li-Periode

$$\frac{20 - 7{,}03}{7} = 1{,}85,$$

für die Na-Periode in gleicher Weise 2,4, für die K-Periode 2,47 und für die Rb-Periode 2,5 beträgt.

Dieses Hilfsmittel ist jedenfalls mit grösster Vorsicht zu gebrauchen, da man sich leicht überzeugen kann, dass die Differenzen in den einzelnen Fällen so um den Mittelwert schwanken, dass man sämtliche Werte der Differenzen in sämtlichen Perioden erhalten kann.

Auch möchte der Ref. seiner Meinung dahin Ausdruck geben, dass es wenigstens vor der Hand vermieden werden sollte, den radioaktiven Elementen eine Stellung im periodischen System zuzuweisen, da diese Elemente, wie aus den Untersuchungen von Mc Coy (cf. Ref. No. 1175, Bd. I) wahrscheinlich ist, Stoffe anderer Ordnung sind, als die uns bisher bekannten Elemente. R. Kremann.

727. Erdmann, H. — *„Berichtigung zum ‚sechsten Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte'."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 978 bis 979, 1905.

Der Verf. setzt seine Polemik gegen die Atomgewichtskommission fort; er hätte nicht für die alleinige Annahme von H = 1 gestimmt.
R. Kremann.

728. Dunstan, A. E. — *„The Viscosity of Liquid Mixtures. Part I."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 817—827; also ZS. f. physik. Chem. Bd. 49. p. 590—596, 1904.

It is found that the curves representing the viscosity of mixtures of two liquids may be divided into two classes:

1. those which approximate to the normal but are not strictly in harmony with the law of mixtures — e. g. ethyl acetate-benzene;
2. those greatly diverging from the normal and having well-defined maxima or minima, — e. g. ethyl alcohol-water, and ethyl alcohol-benzene.

The following are the main conclusions to be drawn from the results obtained:

1. The aqueous solutions examined were all mixtures of two associated liquids, and all gave abnormal results. Acetone has a double behaviour; with water it gives a maximum point, with ethyl alcohol a sagged curve of class (1).
2. In accordance with Graham's work, whenever chemical affinity exists to any marked extent between the liquids, abnormal results are obtained.

3. It is always at or near points of definite molecular composition that marked abnormalities occur; the points, however, change with change of temperature, and probably vanish at a sufficiently high temperature. At this temperature, on the other hand, molecular complexes could not be formed. At each temperature there is, conceivably, dynamic equilibrium between the opposing tendencies of association and dissociation.
4. In some cases a minimum point of viscosity is shown on the curves.

   Wagner's statement that this is due to the diminished concentration of one component does not furnish an explanation. Some change of molecular aggregation, due either to association or dissociation is probably indicated. In the case of benzene-alcohol, the benzene complexes possibly break down on addition of alcohol.
5. As a general rule compounds containing hydroxyl have a higher viscosity than monomolecular liquids. Water, ethyl alcohol and acetic acid, although all of low molecular weight, are much more viscous than, for example, ethyl iodide, carbon disulphide and mercaptan. The rapid rise of viscosity in the ethyl alcohol-water mixture can thus be explained by the formation of loosely-held complexes such as 3 H_2O, 1 EtOH. E. W. Lewis.

729. **Dunstan**, A. E. — *„The Viscosity of Liquid Mixtures. Part II.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 11—17, 1905; also ZS. f. physik. Chem. Bd. 51, p. 732—738, 1905.

The result of further work on the subject of a previous paper (Trans. Chem. Soc., 85, p. 817—827, 1904; cf. preceding Abstract) has been to confirm the conclusions therein put forward. With a modified apparatus the author has examined the following pairs of liquids, with regard to the variation of viscosity with concentration:

allyl alcohol—water;
propyl alcohol—water;
glycol—water;
lactic acid—water;
benzene—acetic acid;
benzene—propyl alcohol.

Of these the first two pairs exhibit maxima, the second two pairs give sagged curves, and the third two show minima of viscosity.

The fact that the highly viscous liquids, glycol and lactic acid, do not give maxima, as do other hydroxylated liquids, with water, is explained on the assumption that these substances are already so highly associated in the free state, that solution in water tends to their breaking down into simpler groups — which may then form complexes with water in the ordinary way — and not to further association or the formation of higher complexes with water.

The minima obtained with benzene solutions are regarded as being due to the formation of definite aggregates less complex than those of the original hydroxylated substances. E. W. Lewis.

730. **Hantzsch**, A. — *„Zur Molekulargrösse von Salzen in indifferenten Lösungen.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 1045—1048, 1905.

Versuche von Gorke und Müller im Institute des Verfs. hatten ergeben, dass Dimethylammoniumchlorid in Chloroformlösung nie monomole-

kular, sondern in sehr verdünnten Lösungen vorwiegend trimolekular, in etwas konzentrierteren Lösungen aber tetramolekular gelöst ist. Es dürften daher die meisten Salze in konzentrierten Lösungen, indifferenter Lösungsmittel und in deren Grenzfall, die im festen Zustand polymolekular sind.

R. Kremann.

731. Bruni, G. und **Callegari,** A. — *„Sul congelamento delle soluzioni in solventi dimorfi."* (Über das Gefrieren von Lösungen in dimorphen Lösungsmitteln.) Gazz. Chim. Ital., 34, II, p. 198—207, 1904.

Zunächst wird das im Titel genannte Thema theoretisch behandelt und zwar unter der Voraussetzung, dass der gelöste Stoff mit keiner der beiden Modifikationen des Lösungsmittels feste Lösung bilden kann. Die Betrachtungen zeigen sofort, dass ein prinzipieller Unterschied besteht, je nachdem, ob die beiden Formen des Lösungsmittels monotrop oder enantiotrop sind. Im einzelnen werden Versuche beigebracht über die Schmelzpunkte der verschiedenen Formen des Methylenjodids, und ferner über das o-Nitrobenzaldehyd Die durch Auflösen von Naphthalin und Diphenyl ermittelten Gefrierpunktskonstanten lassen auf Grund der eingangs angestellten theoretischen Erörterungen erkennen, dass es sich bei diesem Stoff um Monotropie handelt. Messungen der Kristallisationsgeschwindigkeit ergaben, dass die labile Form des o-Nitrobenzaldehyds die grösste bisher bei organischen Stoffen bekannte Geschwindigkeit besitzt.

Der Fall, dass der gelöste Stoff mit den verschiedenen Modifikationen des Lösungsmittels feste Lösung bilden kann, soll in einer späteren Mitteilung behandelt werden. G. Just.

732. Bruni, G. und **Callegari,** A. — *„Ricerche sulle soluzioni solide e sull' isomorfismo XX."* (Untersuchungen über feste Lösungen und über Isomorphismus.) Gazz. chim. ital., 34, II, p. 246—254, 1904.

Einen Teil der Resultate stellt der Verf. wie folgt zusammen:

1. Aromatische Nitrosoderivate können im allgemeinen mit den entsprechenden Nitroderivaten feste Lösungen bilden.
2. Da die Gefrierpunktserniedrigungen immer den Konzentrationen proportional sind und infolgedessen der Verteilungskoeffizient zwischen den beiden Phasen konstant bleibt, so besitzen die Nitrosoderivate in solchen festen Lösungen einfaches Molekulargewicht.
3. Die festen Lösungen der Nitrosoderivate sind, in gleicher Weise wie die flüssigen, grün gefärbt.
4. Es bleibt bestätigt, dass eine Säure mit dem entsprechenden Aldehyd feste Lösung bilden kann.
5. Es können sich feste Lösungen (übersättigte) auch dann bilden, wenn der feste Körper in dem flüssigen Lösungsmittel nicht völlig löslich ist.

Schliesslich sind noch Gefrierpunktsmessungen ausgeführt mit p-Nitrosodiäthylanilin als Lösungsmittel ($K =$ etwa 90). Löst man darin Nitrodiäthylanilin auf, so wird der Gefrierpunkt fast gar nicht erniedrigt infolge starker Bildung von Mischkristallen. Man kommt so zu dem Schluss, dass im kristallinischen Zustand das p-Nitrosodiäthylanilin sich als wahrer Nitrosokörper verhält, in Lösung aber und in geschmolzenem Zustand die tautomere Chinonform besitzt. G. Just.

733. Bruni, G. und **Sala,** B. — *„Sulla dissociacione dei nitroderivati in alcuni solventi."* (Über die Dissoziation der Nitroderivate in einigen Lösungsmitteln.) Gazz. chim. ital., XXXIV, II, p. 479—485, 1904.

In früheren Versuchen hatte Bruni (Gazz., II, 76, p. 317, 1900) gezeigt, dass aromatische Nitrokörper mit Ausnahme des Trinitromesitylens in Ameisensäure dissoziiert seien, wie sich aus Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrier- und Siedepunktserhöhung ergab.

Neuere Versuche ergaben, dass einige Lösungsmittel von geringerer dissoziierender Kraft wie Azetonitril und Methylalkohol sich analog verhielten, während sich in Äthylalkohol und Azeton diese anomale Dissoziation nicht zeigte. Dass diese Eigenschaft nicht herrühre von dem Ersatz der Benzolwasserstoffe durch negative Reste, zeigte das normale Molekulargewicht von Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ in Azeton und Methylalkohol. Die anomalen Dissoziationserscheinungen sind deshalb wahrscheinlich der intermediären Bildung von Isonitrosogruppen NOOH, welche leicht H'-Ionen abspalten, zuzuschreiben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. H. Grossmann.

734. **Grassi,** U. — *„Intorno alla diffusione di un elettrolita in presenza di un altro avente con esso un ione comune.“* (Über die Diffusion eines Elektrolyten in Gegenwart eines anderen, der mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat.) Gazz. chim. ital., 34, II, p. 229—232, 1904.

Verf. behandelt rein theoretisch das im Titel genannte Problem und kommt dabei zu einer Formel, die von der durch Abegg und Bose entwickelten (Z. phys. Chem., 30, 545) etwas abweicht. G. Just.

735. **Padoa,** M. und **Tibaldi,** C. — *„Sulla formazione di cristalli misti fra cloruro e ioduro mercurici.“* (Über die Bildung von Mischkristallen zwischen Quecksilberchlorid und -jodid.) Gazz. Chim. Ital., 34, I, p. 92 bis 102, 1904.

Die Arbeit befasst sich mit folgenden Fragen:

1. Ist die gegenseitige Löslichkeit von Quecksilberchlorid und -Jodid im festen Zustand begrenzt, und existieren eine oder zwei Reihen von Mischkristallen.
2. Kann Quecksilberchlorid mit dem Jodid in der roten Form zusammenkristallisieren.
3. Wie sind die Umwandlungserscheinungen der verschiedenen Kristallmodifikationen. G. Just.

736. **Doumansky,** A. W. — *„Koagulacija kolloidalnawo serebra.“* (Koagulierung des kolloidalen Silbers.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 465—468, 1904.

Hinsichtlich der Wirkung verschiedener Salze auf die kolloidalen Silberlösungen lassen sich die Salze in zwei Gruppen einteilen:

I. $HgCl_2$, $CuCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$ usw., es sind das Oxydsalze, denen Oxydulsalze entsprechen.

II. NaCl, $Cu(SO_4)_2$, $Ni(NO_3)_2$ usw., Salze, welche keine entsprechenden Oxydulsalze aufweisen; zu derselben Gruppe gehören auch die Oxydulsalze der I. Gruppe.

Die Salze der ersten Gruppe werden durch kolloidales Silber reduziert. Die Salze der zweiten Gruppe wirken fällend, wobei das gefällte Gel das Metall und das Anion des Salzes mitreisst.

Centnerszwer.

737. **Doumansky,** A. W. — *„Kolloidalnaja gidrookis sheljesa.“* (L'hydrate ferrique colloidal.) Journ. de la Soc. phys.-chim. russe, 36, p. 1067 —1069, 1904.

L'hydrate ferrique colloidal s'obtient en saturant la solution Fe_2Cl_6 par $(NH_4)_2CO_3$. La solution, ainsi obtenue, a été dialysée. Le colloide, obtenu comme nous venons de le dire, ne donnait pas de réaction sur $Fe^{\cdot\cdot}$ et $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ et contient dans 1 litre 5,3 g Fe_2O_3 et en vue du mélange HCl, vraisemblement comme $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, KBr, KCNS, $NaC_2H_3O_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, HCl, HNO_3, H_2SiFl_6, HCOOH, $(NH_4)_2C_2O_4$ et du courant éléctrique. Mais d'effervescence il ne change pas. Les sels du mercure ne précipitent pas du colloide. La solution d'ammoniaque de CuO se précipite ensemblent avec $Fe_2(OH)_6$. La solution d'ammoniaque de Ag_2O précipite Fe_2OH_6 sans oxyde d'argent. Mais si l'on additionne les solutions indiquées des certaines oxy-acides, en présence de colloidal CuO et Ag_2O, ces derniers se réduissent. Résumé d'auteur.

738. Doumansky, A. W. — „*Kolloidalnaja gidrookis sheljesa. II. Wlijanije ammiatschnych solej.*" (L'hydrate ferrique colloidal. [La communication II.] L'influence du sel ammoniac.) Journ. de la Soc. phys.-chim. russe, 37, p. 213—220, 1905.

L'hydrate ferrique colloidal s'obtient en saturant la solution Fe_2Cl_6 par $(NH_4)_2CO_3$ et était purifié par dialyse. En ajoutant de certaines quantités NH_4Cl auprès de concentrations différentes du colloide, on a remarqué, que la présence du colloide diminue la conductibilité éléctrique de solution NH_4Cl.

Cette réduction dépend de la répartition NH_4Cl entre deux dissolvants l'eau et la phase colloidale. Résumé d'auteur.

739. Saposchnikow, A. — „*Über die Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 697—708, 1904.

Siehe das Autoreferat nach der russischen Publikation Bd. I, No. 535. Rudolphi.

740. Travers, Morris W. — „*Mitteilung über die Bildung von festen Körpern bei niederen Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 224—226, 1904.

Siehe das Referat nach der englischen Publikation No. 1529, Bd. I, p. 701. Rudolphi.

Chemische Mechanik.

741. Brinkman, C. H. — „*Isothermbepalingen voor mengsels van chloormethyl en koolzuur.*" (Isothermbestimmungen für Gemische von Chlormethyl und Kohlensäure.) Dissertation, Amsterdam, 1904, 77 S.

Kapitel I beschreibt die Bereitung der reinen Stoffe und der Gemische in der gewünschten Konzentration. Das untersuchte Chlormethyl (aus HCl und Methylalkohol) hatte bei 13° eine Druckerhöhung bei Kondensation von 0,24 Atm., die Kohlensäure (aus Natriumkarbonat und Schwefelsäure) bei 24° 0,11 Atm. Kapitel II beschreibt den Apparat und die Methode der Ablesung, Kapitel III die Kalibration der Cailletetschen Röhren und die Berechnung des Druckes. Über die der letzteren zugrundeliegende interessante Anwendung der van der Waalsschen Formel mit veränderlichem b ist schon nach einer früheren Publikation in diesen Blättern berichtet.

Kapitel IV enthält die experimentellen Daten. Das kritische Volum wurde bestimmt mittelst der von van der Waals angegebenen Bedingung

$$\left[\left(\frac{dp}{dt}\right)_v\right]_{kr} = \left[\left(\frac{dp}{dt}\right)_{koex}\right]_{kr}.$$

Es zeigt sich, dass auf diese Weise ein etwas anderer Wert für das kritische Volum gefunden wird als aus der Matthiasschen Methode des geradlinigen Durchmessers (0,00665 statt 0,00638; 0,00437 statt 0,00421). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Regel des geraden Durchmessers nicht streng richtig ist. Eine geringe Krümmung des Durchmessers war zu konstatieren.

Die weiteren experimentellen Daten liegen nur in ausführlichen Tabellen vor, die der eigentlichen Bearbeitung noch harren. Nur über das, was sich aus diesen Daten ergibt für die Prüfung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände, handelt Kapitel V. Nach der Raveauschen Isothermennetzmethode ergibt sich, dass Kohlensäure und Chlormethyl miteinander übereinstimmen, nicht aber mit den Gemischen, die bei Volumina, kleiner als das kritische, grösseren Druck zeigen als die reinen Stoffe. Durch die Isothermennetzmethode werden auch die kritischen Werte für die „konstanten Gemische" ermittelt. Es ergibt sich, dass man bei Annahme eines konstanten Verhältnisses zwischen b_x und v_k in Widerspruch gerät mit der quadratischen Form für b_x. Man wird also, wie auch zu erwarten war, erstere Annahme aufgeben müssen. Dadurch wird die einfache Berechnung der Grössen a_{12} und b_{12} unmöglich; um sie kennen zu lernen müsste man einen anderen äusserst weitläufigen Weg einschlagen, den Verf. kurz skizziert. Ph. Kohnstamm.

742. **Kamerlingh Onnes,** H. und C. **Zakrzewski.** — *„Die Bestimmung der Koexistenzbedingungen der Dampf- und Flüssigkeitsphasen von Mischungen von Gasen bei niedrigen Temperaturen."* Versl. K. Ak. van Wet., 1904/05, S. 199—206. Comm. from the Phys. Lab. Leiden, No. 92, S. 1—12.

Eine der Methoden zur Bestimmung des molekularen Gehaltes koexistierender Flüssigkeits- und Dampfphasen von Gemischen ist diese, dass man für eine Reihe von Gemischen mit bekanntem Gehalt jedesmal Anfangs- und Endkondensationsphase beobachtet und für diese Druck und Volumen bestimmt. Diese Arbeit behandelt die Lösung der Schwierigkeiten, welche dieser Methode anhaften, wenn sie für Temperaturen, niederiger als die Gefriertemperatur des Quecksilbers, und für mässige Drucke angewandt wird.

Die Endkondensation wird beobachtet in einem einfachen Piëzometer mit umgebogener stählerner Kapillare; für die Anfangskondensation dient ein besonders konstruierter Taupunktsapparat, in welchem das Prinzip des Regnaultschen Hygrometers (die Beobachtung von zwei Spiegeln, indem auf einem von diesen die erste Kondensation stattfindet) angewandt wird.

Phys. Inst. d. Univ. Leiden. Keesom.

743. **Kamerlingh Onnes,** H. und C. **Zakrzewski.** — *„Über die Gültigkeit des Gesetzes übereinstimmender Zustände bei Gemischen von Chlormethyl und Kohlensäure."* Versl. K. Ak. van Wet., 1904/1905, S. 207—211 und 380—385; Comm. from the Phys. Lab. Leiden, No. 92, continued.

Aus Bestimmungen der Kompressibilität in der Nähe des normalen Zustandes wird der zweite Virialkoeffizient, d. h. B in der Kamerlingh Onnesschen Zustandsgleichung

$$p = A + \frac{B}{v} + \cdots$$

(Comm. No. 71) berechnet. Durch Vergleichung mit den Werten, die für B mittelst des Gesetzes korrespondierender Zustände aus der allgemeinen

reduzierten Zustandsgleichung von Comm. No. 71 gefunden werden, ergibt sich, dass die zweiten Virialkoeffizienten für die Gemische mit genügender Annäherung aus dem genannten Gesetze berechnet werden können.

An zweiter Stelle werden die Koexistenzbedingungen von obengenannten Gemischen bei niedriger Temperatur beobachtet, und zwar mit dem Piëzometer und dem Taupunktsapparat (beschrieben in voriger Mitteilung). Der Vergleich mit dem Gesetz korrespondierender Zustände ergibt, dass aus den Koexistenzbedingungen Abweichungen von diesem Gesetze bei Isothermen der Gemische von Chlormethyl und Kohlensäure folgen, welche Abweichungen bei Flüssigkeitsdichten und niedrigen Temperaturen sehr deutlich werden.

Phys. Inst. d. Univ. Leiden. Keesom.

744. Padoa, M. — „*Sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe.*" (Über die Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen.) Gazz. chim. ital., 34, II, p. 232—245, 1904.

An einer sehr grossen Anzahl von Substanzen werden Messungen der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit in Röhren angestellt. Die Versuche führen zu folgenden allgemeinen vom Verf. zusammengestellten Resultaten:

1. Es zeigt sich, dass der Zusatz von Stoffen zu einer Substanz, die mit derselben feste Lösung bilden, die Kristallisationsgeschwindigkeit (KG) gar nicht oder nur sehr wenig verringert. Jedenfalls steht der Betrag einer Verkleinerung in Zusammenhang mit dem der kryoskopischen Abweichungen.
2. Die genannte Tatsache wurde qualitativ festgelegt; es ist nicht möglich, auf Grund der erhaltenen Resultate Verteilungskoeffizienten oder Molekulargewichte zu berechnen, da das Gesetz der molekularen Erniedrigung der KG wohl nicht die allgemeine Bedeutung hat, die ihm v. Pickardt zuschreibt; noch im Gang befindliche Versuche lassen dies erkennen.
3. Messungen der KG., soweit sie ein positives Resultat geben, können wohl dazu dienen, Schlüsse auf die Bildung fester Lösung zu ziehen, in Fällen, wo diese noch nicht bekannt ist; dabei ist der Umstand vorteilhaft, dass geringe Substanzmengen zu den Versuchen ausreichen. Wenn ein Körper polymorph ist, so ist es leicht, aus solchen Messungen eventuelle Schlüsse auf die Bildung isomorpher Mischungen in den verschiedenen Kristallformen zu ziehen.
4. Versuche von Tammann (Z. phys. Chem., 24, 441) zeigen, dass die Zufügung von Fremdstoffen das Entstehen von Keimen in manchen Fällen begünstigt, in anderen verhindert. Die Versuche des Verf. bestätigen dies; ausserdem lässt sich sagen, dass der Zusatz isomorpher Substanzen auf das Entstehen der Keime nicht von charakteristischem Einfluss ist. G. Just.

745. Padoa, M. und **Galeati,** D. — „*Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee.*" (Über die Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit, hervorgerufen durch Fremdsubstanzen.) Atti R. Acc. d. Linc., 13, II, p. 107—111, 1904.

Die als Lösungsmittel benutzten Substanzen sind folgende: α-Naphtylamin, Diphenylamin, Benzil, Benzophenon. Aufgelöst werden darin in ver-

schiedenen Konzentrationen: Amylalkohol, Anilin, Dibenzyl, Benzophenon, Triphenylmethan, Tribromphenol, Bromoform, Phenanthren etc. In gleicher Weise wie von Pickardt wird die Kristallisationsgeschwindigkeit der reinen Lösungsmittel, sowie der Lösungen in Röhren bestimmt. Für eine Reihe von Substanzen zeigt es sich, dass die Verminderung der KG. bei gleichen molekularen Konzentrationen des Zusatzes um so grösser ist je grösser das Molekulargewicht des zugesetzten Stoffes. Indes lässt sich allgemein eine Proportionalität mit der zugesetzten Gewichtsmenge nicht feststellen, da dem wieder der Einfluss zugesetzter Flüssigkeit widerspricht. Es scheinen Beziehungen vorzuliegen zu der Veränderung der inneren Reibung durch die Zusätze. Wenn auch ein Teil der Versuche der Verff. mit denen, die von Pickardt angestellt hat, übereinstimmen, so zeigen sich doch auch äusserst zahlreiche Abweichungen und jedenfalls kann das von v. Pickardt aufgestellte Gesetz, dass die Erniedrigungen der Kristallisationsgeschwindigkeit proportional sind den Quadratwurzeln aus den Konzentrationen der Zusätze durchaus keinen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit machen.

G. Just.

746. Dreyer, F. — *„Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 467—482, 1904.

Der Verf. studiert den Einfluss des Zusatzes einiger Alkohole und des Acetanilides auf die K. G. von Formanilid.

Die Resultate der Messungen werden in Kurven eingetragen, indem

1. für konstante Temperatur die Abhängigkeit der K. G. von der Menge des beigefügten Stoffes veranschaulicht wird. Es war nur bei Temperaturen gearbeitet worden, die dem fallenden Ast der K. G.-Kurve des Formanilides entsprechen. Während nur Zusätze wie Glyzerin, Benzophenon usw. eine absteigende Kurve ergeben, d. h. eine fortlaufende Erniedrigung der K. G., veranlassen Methyl- und Äthylalkohol eine Erhöhung bis zu einem gewissen Maximum, zum Unterschied gegen ihre Wirkung auf dem ansteigenden Teil der K. G.-Kurve des reinen Formanilids.
2. Wird für konstanten Zusatz des Fremdstoffes der Zusammenhang von Temperatur und K. G. graphisch dargestellt und diese Kurven für die verschiedenen angewendeten Zusätze desselben Stoffes zusammengestellt. Man erhält so für jeden als Zusatz angewendeten Stoff eine Schar von Kurven mit gutem Maximum. Mit wachsender Menge des Zusatzes erscheint die Temperatur des Maximums erniedrigt und der maximale Wert der K. G. verkleinert.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich nicht mit Hilfe des Raoultschen Gesetzes erklären.

A. Geiger.

747. Matignon, C. — *„Prévision d'une réaction chimique formant un système monovariant."* C. R., t. 140, p. 512—515, 1905.

En se basant sur la loi des phases et la loi de constance de variation d'entropie l'auteur montre que pour une réaction entre corps solides et corps gazeux (ceux-ci n'intervenant que dans un membre de l'équation) la condition de possibilité est

$$Q > L + S.$$

Q étant la chaleur dégagée par la réaction à la température absolue T. L et S les chaleurs de fusion et de volatilisation moléculaires.

C. Marie.

748. Kremann, R. — *„Über katalytische Esterumsetzung. I. Ein Beitrag zur Theorie der Verseifung."* Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien, math.-naturw. Kl., Sitzung vom 6. April 1905.

Vor einiger Zeit hatte Skraup beobachtet, dass bei der Verseifung von Diäthylschleimsäuretetraazetylester mittelst alkoholischer Kalilauge Äthylazetat in reichem Masse gebildet wird, das selbst nach mehreren Tagen nicht vollständig verseift ist. Die überaus langsame Verseifung findet ihre Erklärung in der geringen Geschwindigkeit dieser Reaktion in Alkohol als Lösungsmittel (cf. Ref. No. 467, Bd. II). Die Bildung von Äthylazetat aus Diäthylschleimsäuretetraazetat durch alkoholische Kalilauge bot ein gewisses Interesse. In Verbindung mit den Beobachtungen von Henriques deuten die Versuche des Verfs. darauf hin, dass es eine allgemeine Eigenschaft der Ester mehrwertiger Alkohole zu sein scheint, in alkoholischer Kalilauge unter momentaner Bildung des mehrwertigen Alkohols und des Äthylesters der Fettsäure reagieren. Auch höher molekulare Ester einwertiger Alkohole scheinen in niedrigeren Alkoholen, die Natriumhydroxyd enthalten, in die Ester der niedrigeren Alkohole überzugehen, während der höher molekulare Alkohol in Freiheit gesetzt wird. Auf diese Weise würde sich die vom Verf. beobachtete Tatsache, dass Ester verschiedener Alkohole in alkoholischer Lösung gleich rasch verseift werden, dahin erklären, dass man eben stets die Verseifungsgeschwindigkeit des einfachst zusammengesetzten Esters misst. Zu diesem Esteraustausch sind jedoch nicht zur vollständigen Verseifung nötige Mengen Kalium- oder Natriumhydroxyd nötig. Ganz geringe Mengen bis ca. 0,5 % bewirken fast vollständigen Umtausch. Während bei Anwesenheit grösserer Mengen Alkali der Austausch momentan erfolgt, lässt sich die Reaktion bei geringeren Mengen (3 % bis 0,5 %) zeitlich verfolgen und zeigt sich dann die Geschwindigkeit des Austausches gerade proportional der Menge Alkali.

Es hat den Anschein als ob die Ester mehrwertiger und höher molekularer Alkohole in Lösung eines niedriger molekularen Alkohols sich in einem nicht stabilen Zustand befänden und einem Gleichgewicht zustreben, das ganz auf Seite einfacher zusammengesetzten Esters liegt. Die Erreichung dieses Gleichgewichtes, die an und für sich unmessbar langsam verläuft, wird durch geringe Mengen Alkali katalytisch beschleunigt.

Zum Schluss bespricht der Verf. die Theorie des Verseifungsprozesses und das Wesen des hier in Betracht kommenden katalytischen Vorganges.

Graz, Chem. Inst. d. Univ. (Eing. 25. April 1905.)

Autoreferat.

749. Ipatiew, B. N. — *„Katalititscheskija reakcii pri wysokich temperaturach i dawleniach."* (Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. VIII. Mitteilung) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 786—813, 1904.

Ausführliche Behandlung des im Ref. 30 dieser ZS. (II, p. 18) referierten Gegenstandes. Die Originalabhandlung enthält zahlreiche Tabellen und Kurven.

Centnerszwer.

750. Ipatiew, W. A. — *„Katalititscheskija reakcii pri wysokich temperaturach i dawleniach. Dissociacia w jawleniach kataliza."* (Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Dissoziation bei katalytischen Phänomenen. IX. Mitteilung.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 813—835, 1904.

Die Arbeit enthält ausführliches Zahlenmaterial und zahlreiche Tafeln zu der im Ref. 31 dieser ZS. (II, p. 19) nach dem deutschen Auszug behandelten Frage. Centnerszwer.

751. **Jordis**, E. — *„Über Hydratations- und Erhärtungsvorgänge. Bemerkungen zur Arbeit des Herrn P. Rohland."* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 938—940, 1904.

P. Rohland hat in seiner gleichnamigen Arbeit (ZS. f. Elektrochem., 10, No. 48) die Lehren der physikalischen Chemie auf den Vorgang des „Anmachens" von Zement nicht einwandsfrei angewandt. Es sind keinesfalls, wie Rohland meint, hierbei nur zwei Phasen, die Wasseraufnahme (Hydratation) und die nachfolgende Erhärtung, sondern mindestens vier Einzelvorgänge zu unterscheiden, nämlich

1. die Zersetzungen, welche das Wasser am Zementmehl bewirkt,
2. die gegenseitigen Reaktionen der Zwischenprodukte,
3. die Hydration und
4. die Erhärtung der Reaktionsmasse.

Rohland hatte gefunden, dass die Hydratation durch Zusatz von Salzen zum Wasser beschleunigt wird und schrieb diesen Effekt einer katalytischen Wirksamkeit der Salze zu. Indessen reagieren die zugesetzten Salze mit Bestandteilen des Zementes, so dass von einer Katalyse in diesem Falle nicht gesprochen werden kann. Auch der von Rohland herangezogene Parallelismus zwischen der Erhärtung des Zementes und dem Härten von Stahl trifft nicht zu. Die Vorgänge beim Erhärten von Zement sind ungleich komplizierter, als die betreffenden Vorgänge beim Stahl; beim Zement liegen chemische Reaktionen vor, die schliesslich zu einem Gemisch von Stoffen führen, deren Entstehen und Zusammensetzung noch keineswegs aufgeklärt ist. Die physikalische Chemie wird alle hier auftretenden Fragen zu beantworten gestatten, sofern nur erst eine Reihe folgerichtiger quantitativer Analysen durchgeführt ist. E. Abel.

752. **Haber**, F. — *„Über die kleinen Konzentrationen."* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 773—776, 1904.

Verf. erhebt Einwand in bezug auf einige von Bodländer aufgeworfene Bedenken gegen die Anschauung des Verf., dass die Realität von mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ermittelten, aus elektrischen Messungen abgeleiteten, winzigen Konzentrationen auf Grund kinetischer Betrachtungen mit atomistischen Vorstellungen nicht recht vereinbar wäre. Bodländer extrapoliert aus Rücksichten der Kontinuität von der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes an der Grenze analytischer Nachweisbarkeit auf dessen Gültigkeit auch bei ungeheuer kleinen Konzentrationen, wo die Möglichkeit einer Kontrolle vollkommen ausgeschlossen sei. Es geht nicht an, die Ionisationsprodukte eines praktisch so gut wie undissoziierten Komplexes trotz ihrer verschwindenden Anzahl noch immer als Träger der chemischen und elektrochemischen Wirkungen des Komplexes anzusehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Ionenreaktion ist das Produkt aus der Konzentration und der Geschwindigkeitskonstante, letzterer müsste aber ein über alle Massen grosser Wert zukommen, wenn bei Ionenkonzentrationen von 10^{-40} und darunter der Umsatz immer noch momentan verlaufen sollte. In solchen Fällen ist es viel rationeller, anzunehmen, dass der Umsatz eben nicht über die spurenweisen Dissoziationsprodukte, sondern über die in erheblicher Konzentration vorhandene undissoziierte Verbindung erfolgt. Wenn

ein Dissoziationsgrad sich kinetisch so deuten lässt, dass etwa ein Metallion nur höchstens einmal an jedem Tage während einer minimalen Zeit aufzutreten vermag, „aufblitzt“, so kann man offenbar dieses Metallion nicht mehr als realen Lösungsbestandteil ansprechen. Hierzu ist nötig, dass die Zeit zwischen zweimaligem „Aufblitzen“ klein ist im Verhältnis zur Versuchs- und Beobachtungsdauer. Ionenreaktionen haben vor den Reaktionen undissoziierter Gebilde nur das voraus, dass dort die Geschwindigkeitskonstante infolge der Beweglichkeit der Elektronen um einige Zehnerpotenzen grösser ist als hier. Sind aber die Spaltungsprodukte nur in winziger Konzentration vorhanden, so hört die Reaktion auf, eine Ionenreaktion zu sein; sie läuft dann wohl sehr wahrscheinlich zwischen den undissoziierten Molekülgattungen ab. E. Abel.

753. Barendrecht, H. P. — *„Enzymwirkung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 456—482, 1904.

Die Arbeit ist bereits (Bd. I, No. 1239) nach einer früheren, kürzeren Veröffentlichung in den Versl. Kon. Acad. van Wet. Amsterdam referiert.
Rudolphi.

754. Dreser, H. — *„Über Harnazidität.“* Hofm. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol., VI, 5 H., p. 178—191, 1905.

Verf. bestimmte das Verdrängungsvermögen der Harnazidität gegenüber ätherlöslichen Säuren (Anissäure und Salizylsäure) mittelst des heterogenen Systems Ätherwasser bezw. Ätherharn, indem er eine bekannte Menge Harn mit dem Na-Salz der Säuren versetzt und mit Äther erschöpfend ausschüttelt, dann in dem Äther die Menge freier Säure gewichtsanalytisch bestimmt. Ebenso werden verschiedene Phosphatgemische untersucht. Beim Harn indiziert Anissäure eine geringere Azidität wie Salizylsäure und genau so verhält sich nur eine Lösung von saurem Natriumphosphat + freier Phosphorsäure. Die direkt durch Uranlösung titrierbare Phosphorsäure beträgt nicht einmal die Hälfte der Phosphorsäure, welche nach den im Vergleich zum Natriumsalizylat durchweg kleineren Werten der Natriumanisatausschüttelung an saurem Natriumphosphat hätte verlangt werden müssen. Auch die durch Alkali titrierbare Azidität beträgt oft das Doppelte bis Dreifache von derjenigen Azidität, welche als saures Alkaliphosphat aus der Titration der Gesamtphosphorsäure berechnet werden kann. Die Harnazidität kann daher nicht von einem Gemenge primären und sekundären Alkaliphosphats herrühren. H. Aron.

755. Herzog, R. O. — *„Chemisches Geschehen im Organismus.“* ZS. f. allgem. Physiol., IV, p. 163—200, 1904.

Verf. versucht die Lehre des chemischen Gleichgewichts auf die für das Leben überaus wichtige Fermentreaktionen anzuwenden, doch kommt er zu dem Schluss, dass sich derzeit ein tieferer Einblick in die Gleichgewichtsbedingungen kaum gewinnen lässt. Das Gleichgewicht der reinen Stoffwechselvorgänge, Auf- und Abbau von Zucker, Eiweiss und Fett ist nahezu unabhängig von der Temperatur.

Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit ist dagegen weiter vorgeschritten; die bisher gegebenen mathematischen Behandlungen der fermentativen Prozesse werden diskutiert. Auch für die im lebenden Organismus als erschwerender Faktor hinzutretende, nach und nach erfolgende Sekretion des Enzyms hat Verf. einen mathematischen Ausdruck gefunden. (Sekretionsgeschwindigkeit des Pepsins beim Hunde.) H. Aron.

Thermochemie.

756. v. Wesendonk, K. — „*Zur Thermodynamik.*" Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 558—564, 1905.

Siehe Referat No. 402, Bd. II, worin auch bereits über diese Arbeit referiert ist.
Rudolphi.

757. Trevor, J. E. — „*On Certain Heats of Dilution.*" Jour. Phys. Chem., 9, p. 90 &c., 1905.

The primary aim of this paper is to show how the thermodynamic potential H (p, Θ, M_1, M_2) of a homogeneous mixture of the masses M_1, M_2 of two independently variable components at the pressure p and the temperature Θ may be determined from experimental data.

In the irreversible addition of the mass dM_j of the j-th component to the mixture $M_1 + M_2$, the rate of increase of the energy E (p, Θ, M_1, M_2) of the mass $M_1 + M_2 + d M_j$ is

$$1. \qquad e_j + \Delta_j - p\left(\frac{\partial V}{\partial M_j} - v_j\right) = \frac{\partial E}{\partial M_j},$$

where v_j (p, Θ) and e_j (p, Θ) are the specific volume and the specific energy of the j-th component, V (p, Θ, M_1, M_2) is the volume of the mixture, and Δ_j is the irreversible heat-absorption per addition of unit mass, — the „heat of dilution" by the j-th component, — and where the rate of increase is equal to the derivative $\partial E/\partial M_j$, since it would have the same value were the addition in any way to bo reversibly made.

To effect a reversible addition, imagine the mass $M_1 + M_2$ enclosed in a cylinder and separated from a mass of the j-th component by a piston permeable only by this component, the whole standing under the pressure p exerted by an outer solid piston. The osmotic pressure P_j, with reference to the j-th component, is balanced by a force applied from without to the semipermeable piston. An infinitesimal decrease of this force will result in a reversible addition of the mass $d M_j$ to the mixture, at constant p, Θ, M_k, in which the rate of increase of the energy of the mass $M_1 + M_2 + d M_j$ is

$$2. \quad e_j - P_j \frac{\partial V}{\partial M_j} - p\left(\frac{\partial V}{\partial M_j} - v_j\right) + \Theta\left(\frac{\partial H}{\partial M_j} - \eta_j\right) = \frac{\partial E}{\partial M_j},$$

where H (p, Θ, M_1, M_2) is the entropy of the mixture, and η_j (p, Θ) is the specific entropy of the j-th component.

Again, changing variables in

$$d E = - p\, d V + \Theta\, d H + \mu_1\, d M_1 + \mu_2\, d M_2$$

yields the general equation

$$3. \qquad \frac{\partial E}{\partial M_j} = - p \frac{\partial V}{\partial M_j} + \Theta \frac{\partial H}{\partial M_j} + \mu_j.$$

By elimination of common terms between 1 and 2, and between 2 and 3, there results

$$4. \qquad \Delta_j = \Theta\left(\frac{\partial H}{\partial M_j} - \eta_j\right) - P_j \frac{\partial V}{\partial M_j}$$

$$5. \qquad \mu_j = (e_j + p\, v_j - \Theta\, \eta_j) - P_j \frac{\partial V}{\partial M_j}.$$

It is further shown that (5) may be directly obtained by formulating the reversible addition of M_1 to M_2, or of M_2 to M_1.

Writing $m = M_1/(M_1 + M_2)$ and v (p, Θ, m) for the composition and specific volume of the mixture; setting

$$\Phi_1 = \frac{\partial V}{\partial M_1} = v + (1 - m)\frac{\partial v}{\partial m}$$

$$\Phi_2 = \frac{\partial V}{\partial M_2} = v - m\frac{\partial v}{\partial m};$$

and writing h_j (p, Θ) for the specific thermodynamic potential of the j-th component; the equations (5) convert the general equation

$$H = M_1 \mu_1 + M_2 \mu_2$$

for the thermodynamic potential of the mixture to

$$H = M_1 (h - P_1 \Phi_1) + M_2 (h_2 - P_2 \Phi_2).$$

From this equation are deduced expressions for the specific volume v and the specific entropy η of the mixture, and the equation

$$- d\Delta h = - \Delta v \cdot dp + \Delta\eta \cdot d\Theta + (P_1 \Phi_1 - P_2 \Phi_2) \cdot dm$$

for the differential of the decrease of the specific thermodynamic potential of the system in the formation of the mixture from its components, Δv and $\Delta\eta$ denoting the corresponding increments of the specific volume and specific entropy.

It is then shown that the heats of irreversible dilution Δ_1, Δ_2 of the mixture, as given by (4) satisfy the relations

$$6. \qquad \Delta_j = \Theta^2 \cdot \frac{\partial}{\partial\Theta}\frac{P_j \Phi_j}{\Theta};$$

whence, also,

$$\Delta_2 - \Delta_1 = \Theta^2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial\Theta\,\partial m}\frac{\Delta h}{\Theta}.$$

Integration of the equations (6) for the two osmotic pressures yields

$$P_1\left(v + (1 - m)\frac{\partial v}{\partial m}\right) = \Theta\int\frac{\Delta_1}{\Theta^2}\,d\Theta$$

$$P_2\left(v - m\frac{\partial v}{\partial m}\right) = \Theta\int\frac{\Delta_2}{\Theta^2}\,d\Theta,$$

the first of which reduces, for the specific case of dilute solutions, to the van't Hoff equation

$$P_1 v = r_1 \Theta.$$

It is also noted that the thermodynamic potential of the mixture may be expressed by means of the irreversible heats of dilution in the form

$$H = M_1\left(h_1 - \Theta\int\frac{\Delta_1}{\Theta^2}\,d\Theta\right) + M_2\left(h_2 - \Theta\int\frac{\Delta_2}{\Theta^2}\,d\Theta\right).$$

When the heats of dilution are expressed by means of the Gibbsian heat function

$$g = e + pv,$$

it is found that

$$\Delta_1 = (1 - m)^2 \cdot \frac{\partial}{\partial m}\frac{g - g_1}{1 - m},$$

$$\Delta_2 = - m^2 \cdot \frac{\partial}{\partial m}\frac{g - g_2}{m},$$

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{\partial \Delta g}{\partial m},$$

where g_j is the specific heat function of the j-th component, and Δg the increase of the heat-function in the formation of the mixture from components.

In a study of the locus R (p, Θ, m) = 0, at which $P_1 = P_2$, it is shown that at this locus $-\Delta h = P_0 v$, where P_0 is the common value of the two osmotic pressures; and expressions for h, μ_1, μ_2 at the locus are obtained. Author.

758. **Thomsen,** Julius. — *„Allgemeine Theorie der Verbrennungs- und Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe im gas- oder dampfförmigen Zustande, nebst Beurteilung der von Daniel Lagerlöf mitgeteilten thermochemischen Studien.“* Journ. f. prakt. Chem., 71, p. 164—181, 1905.

Zum Verständnis seiner Theorie der Verbrennungs- und Bildungswärme (vergl. Thomsen, Thermochemische Studien, Bd. IV, p. 238 ff.) erläutert der Verf. seine früher dargelegten Entwickelungen und wendet sich hierauf gegen die thermochemischen Studien von D. Lagerlöf (J. f. prakt. Chem., 69, p. 273—309, 513—544, 70, p. 521—559 [1904]), die auf durchaus unzureichender Grundlage beruhen. Er fasst sein Urteil über diese äusserst unübersichtlichen, rein theoretischen Ausführungen Lagerlöfs dahin zusammen: „Die Arbeit Lagerlöfs fusst auf einer unrichtigen Hypothese, auf einem Postulate, und die aus derselben abgeleitete Fundamentalgleichung ist in so hohem Grade fehlerhaft, dass die Resultate der ganzen Arbeit durchaus wertlos werden und die vermutlichen Fehler meinerseits sich als lauter Irrtümer Lagerlöfs herausstellen.“ Es sei hier nur auf die weiteren Beweise für die Unrichtigkeiten der Lagerlöfschen Arbeit, die der Verf. bringt, hingewiesen. H. Grossmann.

759. **Zubow,** P. — *„Nieskolko zamietschanij otnositelno opredjelenia teplot gorjenia s pomoschtschiu kalorimetritscheskoj bomby po metodu Bertelo.“* (Einige Bemerkungen über die Bestimmung der Verbrennungswärme mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe nach der Methode von Berthelot.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 275—287, 1904.

Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die erreichbare Genauigkeit der Bestimmungen von den Eigenschaften der zu verbrennenden Substanz abhängt. Als massgebende Faktoren werden anerkannt:

1. die Flüchtigkeit,
2. die Oxydierbarkeit durch Sauerstoff unter dem Druck von 25 Atm.

Centnerszwer.

Elektrochemie.

760. **Frau Petrowa,** M. — *„Dielektritscheskaja postojannaja niekotorych židkostej, opredielennaja po metodu prof. J. J. Borgmana.“* (Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten einiger Flüssigkeiten nach der Methode von Prof. J. J. Borgman.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, II, p. 93 bis 98, 1904.

In dieser Untersuchung wurde die Methode von Prof. Borgman zur Bestimmung der DE einiger gut isolierenden Flüssigkeiten angewandt. Die Methode beruht auf der Verschiebung der „Knotens“ in einer Röhre mit verdünntem Gas.

Nachdem ich beobachtet hatte, dass die Verschiebung des Knotens proportional den hinzugefügten Kapazitäten ist, habe ich zunächst die Messröhre selbst kalibriert. Der Knoten wurde auf irgend einen Teilstrich der Röhre eingestellt, welcher als Nullpunkt angenommen wurde; verschiedene

Kapazitäten wurden mit Elektroden der Röhre verbunden, wobei immer eine ganz bestimmte Verschiebung des Knotens erreicht wurde. Hat man den Wert eines einzelnen Teilstrichs bestimmt, so konnte man nach der jeweiligen Verschiebung des Knotens die Grösse einer hinzugefügten, unbekannten Kapazität finden.

Um nun die DE von Flüssigkeiten zu bestimmen, wurde die Elektrode der Röhre zunächst mit einem Luftkondensator verbunden. Aus der Verschiebung des Knotens wurde seine Kapazität ermittelt. Dann wurde derselbe Kondensator mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, und seine Kapazität wiederum bestimmt. Das Verhältnis der Zahl der Teilstriche, welche vom Knoten im zweiten und im ersten Fall durchgelegt wurden, ergab die gesuchte DE der Flüssigkeit. Der Versuchsfehler betrug ca. 2,5 %. Auf diese Weise wurden die Dielektrizitätskonstanten folgender Flüssigkeiten bestimmt: Xylol, Benzol, Äthyläther, Chloroform, Benzoesäureamylester und flüssige Luft. Die erhaltenen Zahlen waren sehr konstant.

Ein etwaiger Einfluss der Temperatur und des Radiums auf die Grösse der DE konnte nicht festgestellt werden.

Physikalisches Institut der St. Petersburger Universität.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

761. Kirkby, P. J. — „*The Union of Hydrogen and Oxygen at Low Pressures through the Passage of Electricity.*" Phil. Mag. (6), 9, p. 171—185, 1905.

In a previous paper (cf. Bd. I, Ref. Nr. 617) experiments were described which showed that a partial union of the gases in the result of passing electricity with a luminous discharge through a mixture of hydrogen and oxygen at low pressures, and that the quantity of water-vapour formed is proportional to the quantity of electricity which has passed.

The effect of alteration of the distance between the electrodes has now been investigated, and, also, the effect of using non-oxidizable electrodes.

The mixture of hydrogen and oxygen was prepared by the electrolysis of pure barium hydroxide solution contained in a sealed glass vessel.

With parallel plane electrodes, at distances apart of from 0,25 cm to 1,5 cm, and for small pressures, from 6 to 9 times as many molecules of water-vapour are formed as pairs of ions. This result is independent of the capacity of the apparatus, and of the nature of the electrodes.

To ascertain what part the electrodes played in these effects, commercially pure silver plates were substituted for the zinc plates; if any appreciable fraction of the combination of the gases was due to the substance of the electrodes or to oxidation at one or both of them, silver plates would give results differing from those obtained with zinc. The results were, however, substantially the same in the two cases.

W. W. Taylor.

762. Gallo, G. — „*Equivalente elettrochimico del Tellurio.*" (Elektrochemisches Äquivalent des Tellurs.) Rend. R. Acc. dei Lincei, 14, Serie 5, p. 23—28 und 104—109, 1905.

Um das Atomgewicht des Tellurs einer neuen Prüfung zu unterziehen, bestimmt der Verf. direkt das elektrochemische Äquivalent des Elementes. Es werden ein Tellurvoltameter und zwei Silbervoltameter nach Richard-Collins und Heimrod verwendet; um die Brauchbarkeit der experi-

mentellen Vorrichtung zu untersuchen, wird zunächst das elektrochemische Äquivalent und das Atomgewicht des Kupfers bestimmt; es wird 63,58 gefunden. Zur Telluruntersuchung wird der Elektrolyt in folgender Weise dargestellt: Reines Tellurdioxyd wird in einer Pt-Schale in HF-Lösung aufgelöst, die Lösung im Wasserbade wiederholt abgedampft und der Rückstand jedesmal in Wasser wieder gelöst, um den Überschuss der HF zu entfernen. Endlich wird der wässerigen Oxyfluorid enthaltenden Flüssigkeit HF tropfenweise unter stetigem Umrühren und Erwärmen bis zu vollständiger Auflösung hinzugefügt. Als Mittel von verschiedenen Versuchen ergibt sich als Atomgewicht des Tellurs 127,61. In der Abhandlung werden auch einige Resultate über das elektromotorische Verhalten des Tellurs, welche der Verf. in einer vorläufigen Mitteilung schon veröffentlicht hatte (Phys.-chem. Centrbl., I, p. 650) ebenso auch die Resultate der elektroanalytischen Bestimmung des Tellurs in HF-Lösung angegeben.

Rom, Chem. Lab. der Scuola d'applicazione per gl'Ingegneri.

M. G. Levi.

763. Plancher, G. und **Barbieri,** G. — „*Preparazione elettrolitica del nitrato cerico-ammoniaco.*" (Elektrolytische Darstellung des Ceriammoniumnitrats.) Acad. dei Lincei Rend. (5), 14, I, p. 119—120, 1905.

Da die rein chemische Darstellung des für die Trennung des Cers von den anderen 3wertigen Erden wichtigen Ceriammoniumnitrats umständlich ist, versuchten die Verff., durch elektrolytische Oxydation durch anodischen Sauerstoff in stark salpetersaurer Lösung Ceroammoniumnitrat in die Oxydverbindung überzuführen. Die Oxydation verlief quantitativ.

Bei einer Stromstärke von 0,1—0,2 Ampère fiel Ceriammoniumnitrat $Ce_2(NO_3)_4\ 2\ NH_4NO_3$ als kristallinisches rotes, in starker HNO_3 schwer lösliches Pulver an der Anode aus.

H. Grossmann.

764. v. Ulpiani, C. und **Rodano,** G. A. — „*Elettrosintesi nel gruppo dei ciano-derivati.*" (Elektrosynthesen in der Gruppe der Cyanderivate.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, I, p. 110—114, 1905.

Während die Elektrolyse des Natriumsalzes des Cyanazetessigesters übereinstimmend mit den Angaben von Weems (Amer. Chem. J., 16, 585 [1896]) keinen Erfolg hatte, gelang es durch Elektrolyse des Natriumsalzes des Cyanmalonesters

$$CN—C\begin{cases}COOC_2H_5\\Na\\COOC_2H_5\end{cases}$$

in wässeriger 1 % Lösung bei einer Stromstärke von 0,2—0,25 Ampère in einer Ausbeute von 21 % den gut kristallisierten, farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol löslichen Ester

$$\begin{array}{ccccc} & C_2H_5OOC & & COOC_2H_5 & \\ & | & & | & \\ CN— & C & — & C & —CN + 1,5\ H_2O \\ & | & & | & \\ & C_2H_5OOC & & COOC_2H_5 & \end{array}$$

zu erhalten. Schmelzpunkt 56—57 °.

Die Formel wurde durch die Analyse und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol bestätigt. In Alkali ist die Verbindung zum Unterschied von Natriumcyanmalonester, aus dem sie bei der Elektrosynthese durch Zusammentritt der Anionen entsteht, unlöslich.

H. Grossmann.

765. Brochet, A. und Petit, J. — *„Darstellung von Baryumplatincyanür."* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 922—924, 1904.

Baryumplatincyanür lässt sich durch elektrolytische Auflösung von Platin in Cyanbaryum, wie solche durch Elektrolyse von Cyanbaryumlösung mittelst Wechselstromes bei Platinelektroden eintritt, in einfacher Weise darstellen. Die Reaktion, die sich hierbei abspielt, lautet:

$$Pt + 2Ba(CN)_2 + 2H_2O = Pt(CN)_4Ba + Ba(OH)_2 + H_2.$$

Verfahren und Arbeitsweise werden ausführlich beschrieben; pro kg Baryumplatincyanür sind etwa 8 kw^h erforderlich. E. Abel.

766. Möller, J. — *„Über elektrochemische Reaktionen in der organischen Chemie."* Elektrochem. ZS., 11, p. 227—231, 1905.

In einem Überblick über Anwendbarkeit und Umfang elektrochemischer Reaktionen auf organischem Gebiete werden zunächst die spezifisch primären elektrochemischen Reaktionen, die der entladenen Ionen untereinander, angeführt. Diese finden ihren typischen Ausdruck in den vier Reaktionsformen:

$$\begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix} = 2\,CO_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-COO \\ CH_3-CH_2-CH_2-COO \end{matrix} = CO_2 + CH_3-CH_2-CH_2-COOH + CH_3-CH=CH_2$$

$$\begin{matrix} CCl_3COO \\ CCl_3COO \end{matrix} = CO_2 + CCl_3-COO-CCl_3$$

$$CH_3-COO + OH = CO_2 + CH_3-OH,$$

deren Eintrittsmöglichkeit durch die Natur des betreffenden Kohlenwasserstoffs und die jeweiligen Versuchsbedingungen bestimmt ist. Eine technische Verwertung haben diese Reaktionen bislang nicht gefunden.

E. Abel.

767. Vanzetti, L. — *„Elettrolisi di acidi organici bicarbossilici: Acido Glutarico."* (Elektrolyse dikarboxylierter organischer Säuren: Glutarsäure.) Atti R. Acc. d. Linc., 13, II, p. 112—120, 1904.

Bei der Elektrolyse der Glutarsäure entsteht Propylen, aber kein Trimethylen. Das Auftreten zyklischer Kohlenwasserstoffe ist wohl zu erwarten bei der Elektrolyse der höheren Homologen wie Adipinsäure, Pimelinsäure etc.

Zur Elektrolyse wird eine etwa 20%ige Lösung von glutarsaurem Kalium verwendet, die Elektroden sind aus Platin, die Luft wird durch CO_2 aus dem Apparat entfernt. Die Versuchstemperatur liegt zwischen -5^0 und $+5^0$; ein Strom von 10 Volt Spannung, eine Stromstärke von $2-2^1/_2$ Amp. werden benutzt. Die Analyse der entstehenden Gase wird nach Hempel ausgeführt. Beim Auffangen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Bromwasser beobachtet man die Bildung von Propylenbromid.

G. Just.

768. Mennike, H. — *„Fortschritte auf dem Gebiete der Entzinnung von Weissblechabfällen und ähnlichen Materialien, sowie der dabei entstehenden Ab- und Nebenprodukte seit dem Jahre 1902, besonders in elektrochemischer Hinsicht."* Elektrochem. ZS., 11, p. 223—227, 1905.

Im Anschluss an frühere Berichte des Verf. sollen in einer Serie von Artikeln die Fortschritte, die auf dem Gebiete der elektrolytischen Entzinnung seit dem Jahre 1902 zu verzeichnen sind, behandelt werden. In

vorliegender Publikation wird die allgemeine Geschäftslage in der Industrie der Weissblechentzinnung besprochen, und dieselbe weder nach ihrer gegenwärtigen Lage noch nach ihrer voraussichtlichen Entwickelung — zumindest soweit Deutschland in Betracht kommt — günstig beurteilt.

Bei diesem Stande der Dinge werden sich nur solche Entzinnungsverfahren bewähren können, die einen Grossbetrieb zulassen, wie dies vornehmlich für das alkalische oder Stannatverfahren der Fall ist. Auch dieses liesse sich übrigens noch nach verschiedener Richtung vervollkommnen, beispielsweise dahin, dass man Metallniederschläge erhält, die den durch galvanische Arbeiten gewonnenen gleichkommen. Im allgemeinen hat die deutsche Entzinnungstechnik durch die ausländische Konkurrenz zu leiden, welch letztere sich infolge günstiger Bedingungen und der raschen industriellen Entwickelung voraussichtlich in Zukunft noch weiter ausdehnen wird. E. Abel.

769. Neumann, B. — *„Betriebsergebnisse einiger elektrischer Eisen- und Stahlprozesse."* Stahl u. Eisen. 25, p. 536—542, 1905.

Es werden die Ergebnisse der in Europa in Betrieb befindlichen Anlagen in bezug auf Energieverbrauch, Qualität der Produkte, Kosten usw., besprochen. Für Roheisen waren im Mittel 3400 Kilowatt-Stunden erforderlich, für die Stahlprozesse 922 Kilowatt-Stunden. Die Stahlprozesse liefern Produkte, die bestem Tiegelstahl gleichwertig sind. Autoreferat.

Photochemie einschl. Photographie.

770. Ackroyd, W. — *„The Action of Radium Rays on the Halides of the Alkali Metals and Analogous Heat Effects."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 812—817, 1904.

In the experiments a five-milligram tube of radium bromide was kept in contact with the substances under examination in a dark room, so that the rays had only to pass through the violet glass in order to reach the compound.

The results obtained, which present striking analogies to those produced by the action of heat on other substances, relate to the chlorides of the alkali metals, and are summarised as follows:

1. The colour changes produced by radium rays in chlorides of the alkali metals divide these elements into their two sub-groups:
   I. LiCl, NaCl;
   II. KCl, RbCl, CsCl;
   and the changed chlorides conform to the constitutive-colour law. (Chem. News., 67, p. 27, 1893.)
2. The division into these sub-groups is also indicated by their differences of molecular aggregation as expressed by the coefficient 1/mol. vol.
3. There is relative stability of the colours produced while they remain in darkness, and their rate of disappearance or decay in daylight varies with the intensity of the light.
4. The amount of energy expended by the radium rays (γ-rays), in effecting the colour changes, decreases as the molecular weight increases, or, in other words, the sensibility to the action of the radium rays increases with the molecular weight.

5. When the induced phosphorescence has decayed so as to be no longer visible, it can be revived by invisible heat. In the case of fused lithium chloride a temperature of 37° is sufficient for the purpose.
6. In many respects, these phenomena are analogous to the thermal effects produced in other substances, and the whole of the evidence points to the conclusion that they are physical changes.

E. W. Lewis.

771. **Jorissen,** W. P. und **Ringer,** W. E. — *„Einfluss von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 899—904, 1905.

Die Verf. bedienen sich bei ihrer Untersuchung der von Bunsen und Roscoe angegebenen Versuchsanordnung (vgl. Ostwalds Klassiker 34 u. 38) des Chlorknallgasphotometers. In das sog. Insolationsgefäss, das mit feuchtem Chlorknallgas gefüllt ist, ist ein Glasrohr eingeschmolzen, in das ein Röhrchen, das ca. 5 mg Radiumbromid enthält, eingebracht wird.

Der ganze Apparat ist im Dunkeln aufgestellt. Unter dem Einfluss von Radiumstrahlen erfolgt ganz analog wie beim Einfluss des Lichtes eine Vereinigung von Chlor und Wasserstoff.

Das Studium der Induktionsperiode bei Beleuchtung mit konstanter Flamme und gleichzeitiger Einwirkung von Radiumstrahlen ist beabsichtigt.

R. Kremann.

772. **Ciamician,** J. und **Silber,** P. — *„Azione chimiche della luce."* (Chemische Reaktionen des Lichtes.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, p. 265—271, 1905.

Die Verff. studierten die unter dem Einfluss des Lichtes stattfindende Reaktion zwischen Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ und Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot COH$.

Als Hauptprodukt erhielten sie Benzoesäure, ferner Dibenzoylphenylhydroxylamin

$$C_6H_5N\begin{matrix} \diagup OCOC_6H_5 \\ \diagdown COC_6H_5 \end{matrix}$$

nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 2\,C_6H_5COH = H_2O + C_6H_5N(COC_6H_5)O(COC_6H_5),$$

wenig Benzoylphenylhydroxylamin

$$C_6H_5N\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COC_6H_5 \end{matrix},$$

welches aus dem bei der Reaktion

$$C_6H_5NO_2 + C_6H_5COH = C_6H_5NO + C_6H_5COOH$$

gebildeten intermediären Nitrosobenzol entsteht, welches mit C_6H_5COH weiter reagiert

$$C_6H_5NO + C_6H_5COH = C_6H_5N(OH)COC_6H_5.$$

Gleichfalls der Zwischenbildung des Nitrosobenzols verdanken die ausserdem isolierten Körper

Dibenzoylparaamidophenol $C_6H_4\begin{matrix} \diagup OCOC_6H_5 \\ \diagdown NHCOC_6H_5 \end{matrix}$

Benzoylorthoamidophenol $C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NHCOC_6H_5 \end{matrix}$

Benzanilid, das Endprodukt der Reduktion des Nitrobenzols, sowie Azoxybenzol und das Umlagerungsprodukt desselben, Orthooxyazobenzol, ihre Entstehung.

H. Grossmann.

773. Jungfleisch. — „*Sur la phosphorescence du phosphore.*“ C. R., t. 140, p. 444—446, 1905.

L'auteur rapporte quelques expériences qui l'amènent à conclure que

1. la vaporisation du phosphore à la température ordinaire porte sur des quantités de matière très faibles, incapables de donner par leur combustion les phénomènes lumineux, relativement intenses, de la phosphorescence;
2. le phosphore passe surtout dans les gaz que l'entourent en formant au contact de l'oxygène rarifié ou des gaz inertes faiblement chargés d'oxygène, un oxyde de phosphore beaucoup plus volatil que le phosphore;
3. les phénomènes lumineux de la phosphorescence résultent, presque exclusivement, de la combustion spontanée de la vapeur de cet oxyde de phosphore arrivant au contact de l'oxygène, leurs variations d'intensité dépendant surtout des circonstances dans les quelles ce contact est effectué. C. Marie.

774. Puccianti, L. — „*Spettri di incandescenza dell' Jodio et del Bromo.*“ (Die Spektren des Jods und des Broms bei sehr hoher Temperatur.). Acad. dei Lincei Rend. (5), 14, I, p. 84—90, 1905.

Sehr hoch erhitzter Brom- und Joddampf senden Strahlen aus, die nur der Temperatur zuzuschreiben sind. Sie liefern Bandenspektra, welche die Umkehrung der bekannten Absorptionsspektra darstellen.

Durch diese Versuche werden die Resultate von Conen (Wiedem. Ann., 65, p. 257 [1898]) bestätigt. H. Grossmann.

775. Morse, Harry W. — „*Spectra of Weak Luminescences. I. The Fluorescence Spectrum of Fluorspar.*“ Astrophys. Journ., 21, p. 83 &c., 1905.

The fluorescence spectra of several crystals of fluorite, excited by the spark between terminals of various metals, have been photographed with the aid of a specially designed spectrograph of large aperture. The exposures reach 4—8 hours. It was found that there were many sharp lines and narrow bands in these spectra, and that the lines are different for different crystals and for the same crystal with various metals as exciting source. None of the lines have been placed to the credit of any known substances, nor were any resonance relations between strong lines of the exciting spark and strong lines of fluorescence to be found. Heating the crystals to above 300 ° C. deprives them of the power to emit the sharp lines of fluorescence. Tables of the wave-lengths of lines produced in two different crystals by the spark between terminals of Mg, Fe, Cd, Al, Zn, Hg, Sn, are given. An examination of the inclusions occuring in fluorite is in progress.

Jefferson Physical Lab., Harvard University. (Eing. 26. April 1905.)
Author.

776. Morse, Harry W. — „*Spectra from the Wehnelt Interrupter. II.*“ Astrophys. Journ., 21, p. 223 &c., 1905.

In this and a previous paper under the same title (Astrophys. Journ., 19, p. 162, April 1904) there are described the spectra of 19 metals used either as active point in an arrangement similar to the Wehnelt interrupter, or with a carbon or platinum point, the metals in this case being present as salts in the electrolyte.

The conclusions of the present paper include those of the former research, and are as follows:

1. The spectra show well-marked differences from those of the same metals in spark or arc, but no definite type seems characteristic of this method of spectrum production.
2. Variations in intensity between lines in spark spectra and the same lines in the Wehnelt are closely parallel to the variations between spark and spark with inductance.
3. Lines belonging to the series of Kayser and Runge show little change in appearance or intensity under the varying experimental conditions.
4. Non-series lines show in many cases great variation under various experimental conditions.
5. The evidence that lines showing variation under various conditions are those corresponding to the highest temperature appears by no means conclusive.
6. The bands found in the Wehnelt spectra appear also under other experimental conditions, either in the arc in hydrogen, in the arc at very low pressures, or in the Geissler tube spectrum of the metal.

Jefferson Physical Lab., Harvard University. (Eing. 26. April 1905.)
Author.

777. **Pfaundler**, L. — *„Über die dunkeln Streifen, welche sich auf den nach Lippmanns Verfahren hergestellten Photographien sich überdeckender Spektren zeigen (Zenkersche Streifen).“* Ann. d. Phys., Bd. XV, p. 371—384, 1904.

Siehe Referat No. 482 (Bd. II, p. 248). Rudolphi.

Chemie.

778. **Ley**, H. — *„Über innere Metallkomplexsalze I.“* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 954—956, 1904.

Das Kupfersalz des Glykokolls liefert bei der Alkylierung am Stickstoff substituierte Aminosäuren; hieraus schloss Curtius, dass ihm die Konstitution

$$Cu\begin{matrix} \diagup NH - CH_2 - COOH \\ \diagdown NH - CH_2 - COOH \end{matrix}$$

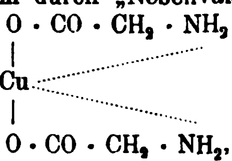
zukomme. Indessen geben auch die am Stickstoff zweimal substituierten Aminosäuren Kupferverbindungen, die den Salzen der nicht substituierten Säure völlig analog sind und in wässeriger Lösung ebenfalls intensiv blaue Färbung besitzen.

Einen tieferen Einblick in die Konstitution des Glykokollkupfers gewähren elektrolytische Überführungsversuche in Verbindung mit dessen Verhalten zu Ammoniak. Die Art der Verteilung von Ammoniak zwischen wässeriger Glykokollkupferlösung und Chloroform zeigt, dass Glykokollkupfer Ammoniak zu addieren vermag. Die entstehende Verbindung ist nicht etwa das Ammoniumsalz eines Glykokolls, dessen Imidwasserstoff durch Cu ersetzt ist, sondern ein Komplexsalz mit dem Anion $(NH_2CH_2CO_2)'$ und dem Kation $(Cu[NH_3]_n)^{\cdot\cdot}$, wie dies aus Überführungsversuchen hervorgeht, bei denen das Kupfer als Bestandteil eines blauen Ions (Kations) zur Kathode wandert. Da das Glykokollkupfer hinsichtlich der Farbe seiner

wässerigen Lösung mit den Kupferammoniaksalzen auffallende Ähnlichkeit besitzt, letzteren aber nach der Wernerschen Auffassung die Konstitution

$$\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} \!\!> Cu <\!\! \begin{matrix} X \\ X \end{matrix}$$

zukommt, so liegt die Vermutung nahe, dass auch im Glykokollkupfer die NH_2-Gruppen an das Cu-Atom durch „Nebenvalenzen“ gebunden sind:



so dass hier ein inneres Metallkomplexsalz vorliegt. Dieselbe Beziehung, die zwischen den beiden letztgenannten Formeln herrscht, besteht auch zwischen dem Phenylglykokollkupfer und dem Anilinkomplexsalz des Kupferazetats. E. Abel.

779. Bellucci, J. und **Venditori**, D. — *„Sui sali di Roussin I. Sui nitrosulfuri di ferro II.“* (Die Roussinschen Salze I. Die Nitrososulfide des Eisens II.) Acad. dei Lincei Rend. (5), 14, I, p. 28—36, 98—104, 1905.

Die nach ihrem Entdecker Roussin benannten Nitrososulfide des Eisens haben eine grosse Anzahl von Forschern (Pavel, Rosenberg, Porczinsky, Marchlewski und Sachs, Hofmann und Wrede, Marie und Marquis) zu Untersuchungen veranlasst.

In der ersten historischen Mitteilung besprechen die Verff. die bisherigen Arbeiten, die zu dem Ergebnis geführt haben, dass die ersten Beobachter Gemische analysiert haben. Als beständigster Typus ergab sich nach den verschiedensten Methoden $Fe_4(NO)_7S_3R \cdot H_2O$ (R = K, Na, NH_4, Cs, Tl). Die abweichenden Angaben von Marie und Marquis (Compt. rend., 122, p. 137 [1896]) konnten nicht bestätigt werden, auch nach ihrer Vorschrift wurde ein Natriumsalz obigen Typus erhalten, aus dem durch Umsetzung das 1 Mol kristallwasserhaltige Thalliumsalz $Fe_4(NO)_7S_3Tl \cdot H_2O$ dargestellt wurde. Alle Verbindungen sind ausgesprochen komplexer Natur und bisher ohne Analogie bei anderen Elementen.

H. Grossmann.

780. Gossner, B. — *„Beitrag zur Kristallographie der Salze von NH_4, K, Rb, Cs.“* ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 69—77, 1904.

NH_4Cl spez. Gew. 1,532,
NH_4J spez. Gew. 2,501 (Slavik).

Die Mischbarkeit ist sehr beschränkt, wahrscheinlich ist diese auffallende Tatsache auf Isodimorphie zurückzuführen, es bestehen zwei labile kubische Modifikationen, die untereinander isomorph und beschränkt mischbar sind.

NH_4J
KJ spec. Gew. 3,134.

Beide sind isomorph und vollkommen mischbar.

Der zweite Teil der Arbeit umfasst die kristallographische Beschreibung der Salze des Typus

$$\overset{I}{FeCl_5Me_2} \cdot H_2O.$$

Von den hier untersuchten NH_4-, K-, Rb- und Cs-Salzen sind alle rhombisch, die NH_4-, K, Rb-Salze haben vollkommen oktaedrische Spaltbar-

keit und sind untereinander isomorph, abweichend das Cs-Salz, das keine Spaltbarkeit besitzt und mit den anderen nicht direkt isomorph ist.

Auch in diesem Fall liegt Dimorphie vor.

Für das NH_4- und Cs-Salz ist vollkommene Mischbarkeit experimentell gefunden worden.

Zum Schluss stellt der Verf. folgende Regel auf:

„Die entsprechenden Salze von NH_4, K, Rb, Cs bilden immer eine isomorphe Gruppe, zeigen jedoch auffallend häufig die Erscheinung der Isodimorphie. In reinem Zustande ist meist nur die eine Modifikation für ein Salz bekannt, in isomorphen Mischungen ist jedoch die fehlende zweite Modifikation immer nachzuweisen." d'Ans.

781. **Bellucci**, J. — *„Sul acido platinico (esa-ossi platinico)."* (Über die Hexaoxyplatinsäure.) Gazz. chim. ital., XXXV, p. 163—180, 1905.

Platinhydroxyd $PtO_2\ 4\ H_2O$ besitzt stark saure Eigenschaften und vereinigt sich mit Alkalihydroxyden zu Platinaten. Die früher bereits bekannten Salze $K_2PtO_3\ 3\ H_2O$ fasst Verf. als Salze der Hexaoxyplatinsäure $(Pt(OH)_6)K_2$ auf, analog den Hexachloroplatinaten. Die nahen Beziehungen beider Salzreihen sind durch die Existenz der Reihe

$$\text{I } (PtCl_6)R_2 \quad \text{II } (PtCl_5[OH])R_2 \quad \text{III } (PtCl_4[OH]_2)R_2$$
$$\text{IV } (PtCl_3[OH]_3)R_2 \quad \text{V } (PtCl_2[OH])_4R_2$$
$$\text{VI } (PtCl[OH]_5)R_2 \quad \text{VII } (Pt[OH]_6)R_2$$

von welcher nur Derivate der Trichlorplatinsäure bisher fehlen, sicher gestellt. Hexaoxyplatinsäure erhält man beim Erhitzen von Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 mit Alkali und Neutralisation mit Essigsäure als weisser, schwach gelblicher Niederschlag. Bei 100° verliert das Hydroxyd Wasser

$$Pt(OH)_6 - 2\ H_2O = H_2PtO_4.$$

Das letzte Mol. H_2O entweicht jedoch erst bei hoher Temperatur. (Vergl. Wöhler, ZS. f. anorg. Chem., 40, p. 436, 1904.) Die Alkalisalze entstehen rein beim Kochen der Säure mit den Hydroxyden. Sie verlieren bei 100° kein Wasser, erst bei 150—160° entweicht etwas unter partieller Zerstörung des Moleküls. Die 3 Mol H_2O sind demnach sehr fest gebunden.

Durch doppelte Umsetzung werden analoge Silber- und Thalliumsalze als gelbe Niederschläge erhalten. Bei 100° getrocknet enthielten sie ebenfalls 3 Mol H_2O. Das Silbersalz ist gegen Wasser beständiger als das Chloroplatinat. Die Untersuchung der Leitfähigkeit des Kaliumplatinats ergab

$$\triangle_{1024-32} = 19{,}9,$$

während Walden (ZS. f. physik. Chem., 2, p. 76, 1888) für das Chloroplatinat K_2PtCl_6

$$\triangle_{1024-32} = 21{,}3$$

fand. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $(Pt[OH]_6)''$ berechnet sich zu 50,7, für $PtCl_6$ zu 68,6.

Bei der Einwirkung von Hydroxyden der Erdalkalien auf Platinchlorwasserstoffsäure geht der Ersatz von Cl durch OH nur bis zu einem Derivate der Monochlorpentaoxyplatinsäure $(PtCl[OH]_5)R_2$. Nach den kristallographischen Untersuchungen von Zambonini ist Kaliumplatinat $(Pt[OH]_6)K_2$ isomorph mit Kaliumstannat $(Sn[OH]_6)K_2$, ebenso sind die Verbindungen der chlorierten Metallsäuren isomorph. H. Grossmann.

782. **Vanino**, L. — *„Über Goldhydrosole."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 463 bis 466, 1905.

Der Verf. berichtet, dass es auch mit Alkohol ohne Alkali als Reduktionsmittel gelingt Goldhydrosole herzustellen. Beim Eingiessen einer alkoholischen Goldlösung in Wasser erfolgt die Bildung eines Goldhydrosols in den verschiedensten Farbennuancen, während absoluter Alkohol Goldchlorid nicht verändert. R. Kremann.

783. **Vanino,** L. — *„Über die vermeintliche Löslichkeit des Goldoxyduls.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 462—463, 1905.

Die Vermutung des Verf., nach der Lösungen von Goldoxydul in kaltem Wasser eigentlich Lösungen von kolloidalem Gold sein dürften, das sich als Nebenprodukt bei der Darstellung von Goldoxydul bilden könnte, bestätigte sich nicht. Es ergab sich jedoch, dass es beim in Lösunggehen frisch gefällten Goldoxyduls in kaltem Wasser sich nicht um eine eigentliche Lösung, sondern nur um Suspension kleinster, dem Auge nicht mehr sichtbarer Teilchen, handele. R. Kremann.

784. **Piñerúa Álvarez,** Eugenio. — *„Una reacción de los compuestos de rodio utilizable en análisis química.“* (Eine für die chemische Analyse nützliche Reaktion der Rhodiumverbindungen.) Revista de la R. Acad. de Cienc., t. I, p. 451—453, und An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 328—329, Madrid, 1904.

Wenn man zu einem beliebigen Rhodiumsalze in der Kälte einen Überschuss von Natronlauge gibt und dann in die Lösung das durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat in der Kälte erzeugte Gasgemisch leitet, so wird die anfänglich fast farblose Lösung rötlichgelb, dann intensiv rot; bei weiterem Einleiten tritt ein schwächer grüner Niederschlag auf, welcher sich jedoch bald wieder mit prachtvoll blauer Farbe auflöst (zweifellos das RhO_4Na_2 von Claus). Schwefelwasserstoff zerstört die blaue Farbe sofort, Natriumsuperoxyd und Persulfat wirken reduzierend (Entfärbung, Entweichen von Sauerstoff).

Werner Mecklenburg.

785. **Moissan,** H. et **Chavanne.** — *„Sur quelques constantes du méthane pur et sur l'action du méthane solide sur le fluor liquide.“* C. R., t. 140, p. 407—410, 1905.

Densité du méthane à 0° et 760 mm. 0,554 à 0,5554.

Point de fusion à — 184°.

Point d'ébullition — 164° sous 760 mm.

La réaction du méthane et du fluor à — 187° s'accomplit avec explosion. C. Marie.

786. **Sabatier,** Paul et **Mailhe,** A. — *„Sur les trois méthylcyclohexanones et les méthylcyclohexanols correspondants.“* C. R., t. 140, p. 350—352, 1905.

Application de la méthode d'hydrogénation par catalyse au moyen du nickel réduit suivant la méthode décrite précédemment (C. R., t. 137, p. 1025, 1903) par P. Sabatier et Senderens. Les trois crésols, ortho, meta, para donnent ainsi les alcools cherchés.

Ceux-ci par l'action du cuivre à 300° donnent les méthylcyclohexanones correspondantes. C. Marie.

787. **Sabatier,** Paul et **Senderens,** J. B. — *„Application aux nitriles de la méthode d'hydrogénation directe par catalyse; synthèse d'amines primaires, secondaires et tertiaires.“* C. R., t. 140, p. 482—484, 1905.

L'hydrogénation en présence de nickel réduit donne avec les nitriles de la série grasse les amines primaires correspondantes; en même temps, étant donnée la température (180 à 220 °) on obtient en plus en moins grandes quantités des amines secondaires et tertiaires.

C. Marie.

788. **Piñerúa Álvarez,** Eugenio. — *„Nuevo reactivo general cromático de los polifenoles y sus isómeros."* (Ein neues Farbenreagens auf die mehrwertigen Phenole und ihre Isomeren.) An. de la Soc. esp. de fis. y quím., t. II, p. 198—200, Madrid, 1904.

„In einen kleinen Porzellantiegel von 30 ccm Inhalt tut man 0,20 g granulierten und vollkommen trockenen Natriumsuperoxydhydrats ($Na_2O_2 \cdot 8H_2O$), dazu 0,04—0,05 g des Phenols und dann 5 ccm absoluten Alkohols (D = 0,797). Diese Substanzen lässt man (je nach der Temperatur) 4—6 Minuten aufeinander unter leisem Umschütteln wirken und fügt schliesslich 15 ccm kalten destillierten Wassers hinzu." Die Reaktionen sind folgende:

Name des Phenols	Farbe des Alkohols vor Hinzufügung des Wassers	Farbe des Alkohols nach Hinzufügung des Wassers
Brenzkatechin	Helles, flüchtiges Rosa, welches in Grün und dann in Grau übergeht	Beständiges Rötlich-Grau
Resorzin	Schwaches Gelb, welches in Grünlich übergeht	Beständiges Grün
Hydrochinon	Intensives Rötlich-Gelb, an den Rändern vorübergehend blau	Beständiges Orange
Pyrogallol	Dunkles Rötlich-Grau	Intensives Rot mit gelben Rändern. Nach 24 Stunden orangefarben
Phloroglucin	Blau-Violett	Erst Steigerung des Violetts, dann langsame, nach 24 Stunden fast vollständige Entfärbung

Werner Mecklenburg.

789. **Grossmann,** Hermann. — *„Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit."* ZS. f. anorg. Chem., 44, p. 229—236, 1905.

Neutrales Natriumsulfit fällt die neutralen Lösungen der Ceriterden quantitativ als neutrale Sulfite. Die Tendenz zur Bildung von Doppelverbindungen ist beim Cer, Lanthan und Didym nicht vorhanden. Dagegen geben Thorium- und Zirkoniumverbindungen gallertartige im Überschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge basischer Sulfite.

Beim Thorium ist in der Lösung im überschüssigen Alkalisulfit die Existenz komplexer Alkalithoriumsulfite anzunehmen.

Isoliert wurden die Verbindungen

$$Th_2(OH)_2(SO_3)_3\ 2\ Na_2SO_3 + aq. \text{ und}$$
$$Th(OH)_2SO_3\ 2\ K_2SO_3 + aq.$$

Bei Gegenwart von viel Ceriterden und wenig Thorium wird letzteres zum grossen Teil mitgefällt, so dass der Trennungsmethode von Chavastelon (Compt. rend., 130, p. 781, 1901) keine Bedeutung zukommt.

Die Löslichkeit der Hydroxyde des Thors und der Cererden nimmt ab in der Reihenfolge Ce, Di, La, Th.

Die Sulfite sind in der Wärme schwerer löslich als in der Kälte und fallen beim Erwärmen als neutrale Salze bei Gegenwart freier Säure aus.

Berlin N., Wissenschaftlich chemisches Institut.

Autoreferat.

Bücherbesprechungen.

790. **Fuhrmann**, A. — „*Aufgaben aus der analytischen Mechanik. I. Teil: Aufgaben aus der analytischen Statik fester Körper.*“ 3. Aufl., 206 S. mit 34 Fig. Leipzig, B. G. Teubner, 1904.

Das schon im Jahre 1867 in erster Auflage erschienene Werk liegt nun in dritter Auflage vor und zeigt damit, wie sehr eine Sammlung einfacher und doch vielseitiger Aufgaben aus dem Gebiet der Mechanik dem Bedürfnis der Studierenden entspricht, welche durch eigene Arbeit eine Vertiefung ihrer in der Vorlesung gewonnenen Kenntnisse erstreben. In erster Linie für Anfänger bestimmt, setzt das Buch nur die Anfangsgründe der Mechanik und der Differentialrechnung voraus und enthält vor jeder Aufgabenreihe eine kurze Zusammenstellung der in ihr zur Anwendung gelangenden Sätze. Bei schwereren Aufgaben findet man eine Andeutung über den Gang der Auflösung, bei leichteren wird nur das Resultat angegeben. Ausserdem wird an allen geeigneten Stellen auf die für den speziellen Fall massgebende Literatur hingewiesen, so dass weder der Anfänger Schwierigkeiten finden noch der Fortgeschrittenere einen Wegweiser für weiteres Studium vermissen wird. Im einzelnen gliedert sich die Sammlung in die folgenden 6 Kapitel:

1. Aufgaben über das Gleichgewicht eines vollkommen freien Punktes;
2. Aufgaben über das Gleichgewicht eines unvollkommen freien Punktes;
3. Aufgaben über die Berechnung der Lage der Schwerpunkte von Linien, Flächen und Körpern;
4. Aufgaben betreffend das Gleichgewicht von beliebigen Kräften an einem System von Punkten;
5. Aufgaben über die Anwendung des Prinzips der virtuellen Geschwindigkeiten;
6. Aufgaben über die Anziehung von Linien, Flächen und Körpern.

Gegenüber den beiden ersten Auflagen sind keine neuen Kapitel eingefügt; dagegen wurden manche der in der zweiten Auflage enthaltenen Aufgaben erweitert, so dass der Umfang des Buches von 138 auf 206 Seiten gewachsen ist. A. Becker.

791. **Freiherr von und zu Aufsess**, Otto. — „*Die physikalischen Eigenschaften der Seen.*“ (Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, Heft 4.) Mit 36 Abbildg., VII



u. 120 S., Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1905. Preis geh. 3 Mk., geb. in Lwd. 3,60 Mk.

Dieses vierte Heft der Sammlung „Die Wissenschaft“ beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften der Seen. Dabei kommen Probleme zur Sprache, die nicht nur das Interesse des Physikers vom Fach, sondern auch das weiterer Kreise in Anspruch nehmen dürften, nämlich die Bewegungsvorgänge an der Oberfläche, die optischen Erscheinungen und die thermischen Verhältnisse. Das Buch soll sowohl dem beobachtenden Naturfreunde bei seinem Aufenthalt an einem See Anregung verschaffen, als auch dem Seenforscher in möglichst gedrängter Form eine Übersicht geben über das, was in physikalischer Hinsicht von den Seen bis jetzt bekannt ist. Daher ist auch am Schluss ein ausführliches Literaturverzeichnis angefügt. Rudolphi.

792. **Bronn**, J. — *„Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel.“* Berlin 1905 bei Julius Springer, V + 252 S. Preis Mk. 6 geb.

In einem Untertitel bezeichnet der Verf. diese Schrift als „Materialien über die chemischen Eigenschaften des verflüssigten Ammoniakgases“ und in der Tat handelt es sich nicht um eine Monographie, in der das Material kritisch gesichtet und zusammengefasst ist, sondern um eine Zusammenstellung der vorhandenen Tatsachen und Anschauungen, die es dem Leser überlässt, sich über den behandelten Gegenstand selbst ein Endurteil zu bilden. Diese Methode der Darstellung, die ich bei jeder Monographie für einen schweren Fehler halte, kann hier als ein Vorzug gelten, denn die Schrift ist als eigentliches Arbeitsbuch gedacht, als Nachschlagewerk für den mit wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen an flüssigem Ammoniak Tätigen.

Die Arbeit bietet wesentlich mehr als ihr Titel vermuten lässt; nicht nur das flüssige Ammoniak als Lösungsmittel wird besprochen, sondern alles, was in 40 Jahren in der Literatur über flüssiges Ammoniak veröffentlicht ist, und das ist wesentlich mehr, als selbst ein Anorganiker denkt, der nicht auf diesem Gebiete selbst tätig war.

Die folgenden Kapitelüberschriften lassen den Umfang des Inhaltes erkennen:

1. Physikalische Eigenschaften des verflüssigten Ammoniaks. Versendung und Prüfung desselben. Versuchstechnik.
2. Verflüssigende Wirkung des Ammoniakgases und die Absorption des Ammoniaks durch verschiedene Körper.
3. Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel für Metalle und andere Körper.
4. Metallammonium- und Metallamidverbindungen.
5. Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel.
6. Umsetzungen in verflüssigtem Ammoniak.
7. Physikalisch-chemische Untersuchungen mit verflüssigtem Ammoniak.

Durch Übersichtstabellen sowie Namen- und Sachregister ist für schnelle Orientierung gesorgt, und so wird das Büchlein wohl bald für alle, die mit flüssigem Ammoniak für präparative oder physikalisch-chemische Zwecke zu tun haben, ein wertvolles Arbeitsmittel werden. Dem Liebhaber von Spezialstudien aber zeigt es wieder, welch grosse Mengen von Experimentaluntersuchungen vorhanden sind, die der Organismus der systematischen Chemie noch nicht assimilieren konnte. Koppel.

Gefälldraht und Wheatstonesche Brücke in neuer Anordnung.

Von Professor Dr. Alfred Coehn.

Für die Messung der Zersetzungsspannung von Elektrolyten und für ähnliche elektrochemische Untersuchungen ist es wünschenswert, eine Vorrichtung zu haben, welche die kontinuierliche Abnahme variabler Spannungen in bequemer und sicherer Weise gestattet. Die Benutzung der klassischen Form, welche Kohlrausch der Walzenbrücke gegeben hat, ist für diese Zwecke nicht geeignet. Es sind an dieser Brücke vier Schleifkontakte vorhanden, welche alle offen liegen und nur bei einer Behandlung, wie sie im chemischen Laboratorium nicht leicht durchführbar ist, den Uebertritt eines schwachen Gleichstroms sicher vermitteln. Ein weiterer Uebelstand besteht darin, dass die Ausführung von Sprüngen von einem Ende der Brücke zum anderen ein Drehen der Brücke um die ganze aufgewickelte Drahtlänge erfordert, oder, falls man das Rädchen abhebt und verschiebt, ein sorgfältiges Einstellen auf dem Draht nötig macht.

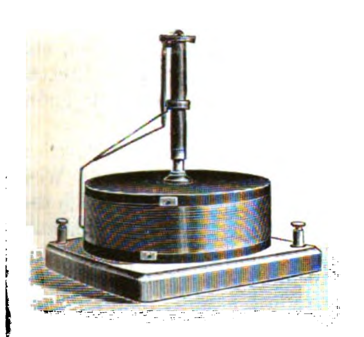


Fig. 1.

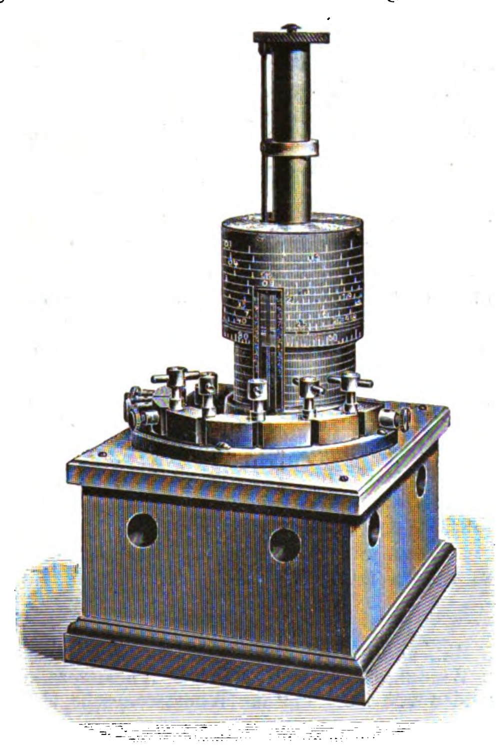


Fig. 2.

Die Elektrizitäts-Gesellschaft Gebr. Ruhstrat, Göttingen, hat auf meine Veranlassung dem Gefälldraht die beistehend abgebildete Form gegeben (Fig. 1) [1].

---

[1]) An der Ausführung hat Herr Institutsmechaniker O. Schlüter wesentlichen Anteil.

Daran befinden sich statt vier nur zwei Schleifkontakte, von denen nur der eine frei liegt, während der andere sich im Innern befindet. Er ist also dem Staub und chemischer Beeinflussung entzogen und wird überdies durch zwei grosse Federn, die mit breiten Flächen anliegen, vollkommen ischer vermittelt.

Der den einzigen Schleifkontakt tragende Arm lässt sich durch Druck auf den oberen Knopf abheben, so dass die Berührung mit dem Draht unterbrochen ist. Man ist dadurch in der Lage, die Feder mit dem Kontakt direkt in vertikaler Richtung zu verschieben; nach Aufhebung des Drückens auf den oberen Knopf stellt sich der Kontakt stets wieder auf den Gefälldraht und niemals zwischen zwei Windungen desselben.

Ich habe einen derartigen Apparat seit mehr als einem Jahre in Benutzung und habe ihn für die genannten Zwecke der gewöhnlichen Brückenanordnung überlegen gefunden.

Die Elektrizitäts-Gesellschaft Gebr. Ruhstrat hat nach dem gleichen Prinzip eine Wheatstonesche Brücke mit feststehendem Cylinder und zweiter Skala zum direkten Ablesen der gemessenen Werte in Ohm hergestellt (Fig. 2).

Auf einer aus Schiefer oder Marmor bestehenden Grundplatte ist ein Cylinder von etwa 65 mm Durchmesser fest aufgesetzt, um welchen der 2500 mm lange Messdraht in zehn Windungen herumgeführt ist. Auf dem Schiefercylinder steht eine Mittelsäule von Messing, auf welcher ein sorgfältig gearbeitetes Gewinde von zehn Windungen angebracht ist. Dieses Gewinde wird von einem beweglichen Hohlcylinder überdeckt, der durch einen Ansatz im Innern in die oben erwähnten Schraubenwindungen eingreift. An diesem Hohlcylinder (Tubus) ist ein grosser Cylinder von etwa 100 mm Durchmesser befestigt, welcher (aus nicht leitendem Material hergestellt) zwei Skalen, und zwar eine mit Tausendteilung und die andere mit Einteilung zum direkten Ablesen des gemessenen Verhältnisses trägt. Durch diesen grossen Cylinder wird auch der Messdraht vor Staub u. s. w. geschützt.

Ein federnder Arm geht vom beweglichen Cylinder nach unten, welcher den Messdraht bei jeder beliebigen Stellung des Hohlcylinders berührt. Wird somit der Hohlcylinder zehnmal gedreht, so durchläuft die Kontaktstelle des Armes, welche aus Platin besteht, den ganzen Messdraht. Der Führungsstift im Gewinde lässt sich wie im vorigen Falle durch einen Druck auf den oberen Knopf ausschalten, wodurch auch gleichzeitig der Kontakt vom Messdraht abgehoben wird und man dann den Hohlcylinder (mit Kontaktfeder) direkt in vertikaler Richtung verschieben kann.

Die Grundplatte trägt ferner eine Stöpselschaltung mit Anschlussklemmen, ähnlich wie die bekannten Brücken; unter dieser Grundplatte sind die Vergleichungswiderstände 0,1, 1, 10, 100 und 1000 Ohm aus Maganin mit Metallspulen angebracht.

Zum Schutz der Vergleichungswiderstände ist die Schiefergrundplatte auf einem mit Ventilation versehenen Holzuntersatz befestigt[1]).

[1]) Die Preise betragen für den einfachen Gefälldraht mit kleiner Walze 10 Windungen 25 Mk., und 20 Windungen 35 Mk.; mit grosser Walze 10 Windungen 35 Mk., und 20 Windungen 45 Mk. Für die Wheatstonesche Cylinderbrücke mit Vergleichswiderständen 225 Mk. Für die Wheatstonesche Cylinderbrücke ohne Widerstände 120 Mk.



Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. | 1. Juli 1905. | No. 13.

Physik.

793. Mc Coy, Herbert N. — *„Radioactivity as an Atomic Property.“* Jour. Amer. Chem. Soc., 27, p. 391—403, 1905.

Previous determinations of the radioactivity of pure uranium compounds (Mme. Curie Thèse, Paris, 1903; Mc Coy, Ber. d. chem. Ges., 36, 3093, 1904) have shown but a roughly approximate proportinality between activity and percentage of uranium. The methods used did not take into account absorption of the rays by the uranium compound itself. If this absorption occurs according to the simple absorption low, then it is shown that

$$k_2 = \frac{2{,}303\ s}{w} \log \frac{1}{1-x},$$

where k_2 is the coefficient of absorption for unit weight on unit area; x is the ratio of the observed activity of any film of a uranium compound to that of a film of the same substance sufficiently thick to be of maximum activity; s is the area of the films and w the weight of the thinner film. k_2 is found to be a good constant for any pure uranium compound. The maximum activity is reached for a film 0,03 to 0,04 mm thick.

It was found impossible, by the method of sifting to get perfectly uniform layers much thinner than this. Exceedingly uniform films were made by suspending the very finely divided substance in a volatile liquid in which the compound was insoluble allowing the sediment to settle and the liquid to evaporate. Uniform films less than 0,001 mm thick were so obtained. Alcohol and Chloroform were used a suspending liquids. If the maximum activity of one sq. cm of a film of any substance is called α it is shown that

$$k_1 = 2\, k_2 \alpha,$$

where k_1 is the total activity of one gram of the uranium compound.

The ratio of k_1 to the uranium content is a good constant which represents the total activity of one gram of pure uranium. The latter is 786 times that of 1 sq. cm of a layer of U_3O_8 sufficiently thick to be of maximum activity. The total activity of any compound could also be calculated satisfactorily from the activity of an infinitely thin film as found by graphical exterpolation of values for very thin films.

These results show clearly that radioactivity is strictly proportional to uranium content and harmonize with the hypothesis that radioactivity is an atomic property. The Author.

794. Zerban, F. — *„Zur Frage der Radioaktivität des Thoriums.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 557—559, 1905.

Der Verf. betont, neuerdings einer Polemik C. Winklers (cf. Bd. I, Ref. No. 962) antwortend, dass nach seinen Versuchen die Radioaktivität des Thors an Urangehalt des Muttergesteins gebunden sei. Uranfreie Minerale liefern nur inaktives Thor. R. Kremann.

795. Duane, W. — *„Sur l'ionisation due à l'émanation du radium.“* C. R., t. 140, p. 581—583, 1905.

Dans un récipient disposé pour les mesures on introduit brusquement de l'émanation du radium puis on mesure en fonction du temps le courant de saturation que l'on peut faire passer dans l'appareil. Pour cette étude l'auteur se base sur les résultats précédemment obtenus par P. Curie et Danne (C. R., 14 Mars 1904). C. Marie.

796. Gaede, Wolfgang. — *„Polarisation des Voltaeffektes.“* Ann. d. Phys. (4), 14, p. 641—676, 1904.

Der Verf. hat beobachtet, daß der Voltaeffekt zwischen zwei Metallen eine Änderung erfährt, wenn das eine der Metalle als Elektrode einer Gasentladung gedient hat und zwar in entgegengesetztem Sinne, je nachdem es Anode oder Kathode war. Er deutet diese Erscheinung im Sinne einer elektrolytischen Polarisation bei der Luftentladung. Oxydhaut auf den Metallen verstärkt das Phänomen.

Die Arbeit enthält eine grosse Reihe von Einzelversuchen; sie soll einen Beitrag zur Entscheidung zwischen chemischer und Kontakttheorie des Voltaeffektes liefern. W. Kösters.

797. Bakker, G. — *„Dicke und Spannung der Kapillarschicht.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 344—367, 1905.

In § 1 zeigt Verf. auf ähnliche Weise wie im Journ. de Phys., 4. Serie, Bd. III, p. 928, 1904, dass die durch Newton beobachtete Erscheinung der schwarzen Flecken in Flüssigkeitslamellen, welche immer dünner und dünner werden, aus der Andrews van der Waalsschen Theorie der Isothermen vorausgesagt werden kann und nach den Messungen von Reinold und Rücker*) findet er für die Dicke h der Kapillarschicht von Seifenlösung bei gewöhnlicher Temperatur:

$$25\,\mu\mu > h > 5\,\mu\mu.^{**)}$$

Weiter wird in § 2 auf thermodynamischem Wege für die Masse m einer Kapillarschicht, zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes (pro Einheit ihrer Oberfläche) die Ungleichung:

$$m > \frac{H - T\frac{dH}{dT}}{r}$$

aufgestellt, wo H die Kapillarkonstante und r die innere Verdampfungswärme bedeutet, während für die Dicke der Kapillarschicht gefunden wird:

$$h > \frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}$$

wo a die Konstante des Laplaceschen Ausdruckes für den „Molekulardruck“ und ϱ_1 bezw. ϱ_2 die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes darstellen. Die Werte für h durch van der Waals und Lord Kelvin, resp.

$$h = \frac{H}{a\varrho_1^2} \text{ und } h = \frac{H}{r\varrho_1}$$

sind also bei höherer Temperatur zu klein.

Wenn $\frac{T}{T_k}$ durch m dargestellt wird, wird in der Nähe der kritischen Temperatur:

$$h > \frac{m(m+2)}{2(1-m)}\,\frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}$$

*) Phil. trans., 177, part 11, 627, 1886.
**) $\mu\mu$ = Millimicron = 10^{-7} cm.

Das gibt für Wasser 1° unterhalb der kritischen Temperatur:

$$h > 500 \frac{H}{a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)}$$

In § 3 wird der Koeffizient f in einer früher gefundenen Formel*) für die Dicke der Kapillarschicht:

$$h = \frac{6}{5\pi f} \frac{a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H}$$

berechnet.

Die gefundenen Werte für Wasser und Äther stimmen genügend überein mit Eigenschaften der theoretischen Isothermen.

Weiter (§ 4) wird bemerkt, dass die negativen Drucke in den durch Newton beobachteten schwarzen Flecken an dünnen Flüssigkeitslamellen mehr als — 150 Atmosphären sein können und für die Differenz zwischen dem Druck bezw. senkrecht und parallel der Oberfläche einer Kapillarschicht wird die Formel:

$$p_1 - p = k\,(1 - m)^2 \left\{ m = \frac{T}{T_k} \right\}$$

abgeleitet, wo k eine Konstante bedeutet. Der Druck p stellt den Mittelwert der Drucke parallel zur Oberfläche der Kapillarschicht dar. Ist also p_2 der Druck in einem bestimmten Punkt in der erwähnten Richtung, so ist:

$$p = \frac{1}{h} \int_1^2 p_2 dh.$$

Der Druck p_1 ist dem Dampfdruck gleich. Für Äther wird in Atmosphären:

$$p_1 - p = 238\,(1 - m)^2.$$

Für $m = 0{,}82$ oder $T = 0{,}82\ T_k$ wird $p = o$ und deshalb:

$$\text{Dicke der Kapillarschicht} = \frac{\text{Kapillarkonstante}}{\text{Dampfdruck}}$$

Das gibt für Äther:

$$h = 8{,}51\ \mu\mu.$$

In § 5 wird weiter für $m = 0{,}85$ oder $T = 0{,}85\ T_k$ gefunden:

$$\text{Dicke der Kapillarschicht} = \frac{2 \times \text{Kapillarkonstante}}{\text{Dampfdruck}}.$$

Die Berechnung für Äther gibt für diese Temperatur:

$$h = 10\ \mu\mu.$$

Der Verf. findet, dass die Kurven, welche den Dampfdruck und den mittleren Druck p (parallel der Oberfläche der Kapillarschicht) in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, ihre konvexe Seite nach der Temperaturachse wenden und einander im kritischen Punkt berühren. Weiter sind die Resultate der Berechnung in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der theoretischen Isothermen und mit den Ergebnissen der Messungen von Quincke, Reinold und Rücker und Vincent. Die Kurve, welche die Grösse h (die Dicke der Kapillarschicht) als Funktion der Temperatur darstellt, ist asymptotisch an eine Rechte im kritischen Punkt senkrecht auf der Temperaturachse. Autoreferat.

798. **Liesegang,** Raphael, Ed. — *„Über die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen."* Ann. d. Phys. (4) 14, p. 630 bis 631, 1904.

*) ZS. f. Phys. Chem., 48, p. 85, 1904.

Kirchner berichtet über das Auftreten verschiedener Farben bei der Entwickelung Lippmannscher Emulsion mit Pyrogallol, Metol und Amidol. Verf. bemerkt hierzu, dass man mit Hydrochinon viel ausgesprochenere Farben erhält; und zwar besser mit Chlorsilbergelatine als mit kornlosem Bromsilber.

W. Kösters.

799. Quincke, G. — „*VIII. Bildung von Schaumwänden, Beugungsgittern und Perlmutterfarben durch Belichtung von Leimchromat, Kieselsäure, Eiweiss usw.*“ Ann. d. Phys. (4), 13, p. 65—99 und p. 217—238, 1904.

Die Arbeit behandelt das Verhalten von Kolloidlösungen beim Eintrocknen, die Bildung von Falten- und Schaumwänden, Faltengittern und dadurch entstehender Perlmutterfarben beim Eintrocknen von Kieselsäure, Leim, Eiweiss usw. und bei der Belichtung von Leimchromat und Bromsilbergelatineemulsion. Der ausserordentlich reichhaltige und vielseitige experimentelle Apparat kann im Auszuge nicht wiedergegeben werden.

W. Kösters.

800. Quincke, G. — „*IX. Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen.*“ Ann. d. Phys. (4), 14, p. 849—885, 1904, 15, p. 1 bis 54, 1904.

Durch Erkalten warmer Gelatinelösung erhält man Gallerte ohne Doppelbrechung; diese tritt ein beim Biegen und Dehnen der Gallerte. Bei gleicher Dilatation ist die Doppelbrechung gebogenen Spiegelglases mehrere Hundertmal grösser als die 10- und 20%iger Leimgallerte. Doppelbrechung der Gallerte entsteht ferner beim Schrumpfen und Aufquellen in Luft, Alkohol, Glyzerin. Ähnlich wie Gelatinegallerten verhalten sich geronnene Kolloidlösungen wie Kieselsäure, Eisenoxydhydrat, Eiweiss, Gummiarabikum usw., ferner gallertartige Niederschläge, aufquellende oder schrumpfende Kristallsplitter von Silikaten (Chabasit und dgl.).

Klebrige Flüssigkeiten werden wie feste Körper durch Dehnung oder Kompression vorübergehend doppelbrechend. W. Kösters.

801. Morley, Edward W. — „*Über den Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 95—100, 1904.

Bereits nach der englischen Publikation unter No. 1185 (Bd. I, p. 541) referiert. Rudolphi.

802. Bavink, B. — „*Beiträge zur Kenntnis der magnetischen Influenz in Kristallen.*“ Neues Jahrb. f. Min., Beilagebd., 19, p. 377—466, Taf. 21—23, 1904.

Mit wenigen Worten kann diese Arbeit nicht referiert werden. Nach einer Besprechung des Thomsonschen „Gesetzes“ und einer allgemeinen Reihenentwickelung sind die an zahlreichen Mineralien ausgeführten Beobachtungen mitgeteilt, an denen dann Betrachtungen und Schlussfolgerungen geknüpft werden. d'Ans.

Stöchiometrie.

803. Tschitscherin, B. N. — „*Zakony obrazowanija chimičeskich elementow.*“ (Die Gesetze der Bildung chemischer Elemente.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 359—401, 1904.

Die Untersuchung ist der Ermittelung zahlenmässiger Beziehungen zwischen den Atomgewichten und anderen physikalischen Konstanten der

Elemente gewidmet. Da der Inhalt sich nicht referieren lässt, so sei hiermit auf das Original verwiesen. Centnerszwer.

804. Ladenburg, A. — *„Über das Atomgewicht des Jods."* Liebigs Ann., Bd. 338, p. 259—262, 1905.

Der Verf. wendet sich gegen Köthner und Aeuer, welche die Fehlerquellen des Ladenburgschen Verfahrens der Atomgewichtsbestimmung des Jods aufklären (cf. Ref. No. 586, Bd. II) in einer Polemik, die eine Erwiderung seitens Köthner jedoch eigentlich überflüssig und gegenstandlos erscheinen lässt. R. Kremann.

805. Maey, E. — *„Das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen. II. Auf Grund neuer Beobachtungen der Dichte einiger Legierungen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 200—218, 1904.

Der Verf. bestimmt für eine grössere Anzahl von Metallkombinationen, die fähig sind, sich in jedem Verhältnis zu mischen, die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung durch Messung des spezifischen Gewichtes und Eintragen ihrer Reziproken als abhängige Variable der Zusammensetzung. Die erhaltenen Kurven zeigen meist stark ausgeprägte Knicke. Diese Knickpunkte entsprechen meist einer chemischen Verbindung der sich legierenden Metalle. A. Geiger.

806. Biach, O. — *„Regelmässigkeiten in homologen Reihen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 43—64, 1904.

Verf. stellt für einige homologe Reihen die Zahlen für Schmelz- und Siedepunkte, für Dichte, Molekularvolumen, Dissoziationskonstanten usw. zusammen, die sich in der Literatur verstreut finden und weist auf die regelmässige Oszillation dieser Zahlen hin. Er versucht eine Erklärung durch die Annahme einer ungleichmässigen Verteilung der Wertigkeit über das Molekül. A. Geiger.

807. Emich, F. — *„Über die Dichte der Kohlensäure bei 2000° C. II. Mitteilung über die Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen."* Monatsh. f. Chem., 26, p. 505—524, 1905.

Die Arbeit bildet die Fortsetzung der in den Monatsheften f. Chemie, 24, 747 erschienenen Veröffentlichung. Das Bunsensche Verfahren, die Dichten durch Messung der Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase zu bestimmen, welche aus engen Öffnungen entweichen, wird auf Kohlensäure in der Weise angewendet, dass man sie z. B. abwechselnd mit Stickstoff aus einem Iridiumrohr austreten lässt, welches ein elektrischer Strom auf ca. 2000° C. erhitzt. Das Gas tritt an den beiden Rohrenden ein und in der Mitte durch eine ca. 0,1 mm weite Öffnung aus. Die Iridiumröhre erhält nach einem Vorschlage von Prof. Nernst eine Glasur aus Zirkon- und wenig Yttriumoxyd, wodurch die sonst sehr störende Zerstäubung des Metalls bedeutend vermindert wird. Die Temperatur der Röhre wird mittelst des optischen Pyrometers von Holborn und Kurlbaum gemessen, nachdem vorher annähernd festgestellt worden war, welchen Einfluss die Glasur auf die Strahlung ausübt.

Als unmittelbares Resultat der Versuche ergibt sich, dass das Verhältnis zwischen der Ausströmungsgeschwindigkeit der Kohlensäure und der des Stickstoffes innerhalb der Versuchsfehler annähernd dasselbe bleibt,

gleichgültig, ob die Gase bei gewöhnlicher Temperatur oder bei ca. 2000° C. ausströmen und Verf. schliesst daraus, dass die Kohlensäure unter den angewandten Bedingungen, d. h. bei kurzem Erhitzen auf die angegebene Temperatur entweder keine oder nur eine geringfügige Dissoziation erleide.

Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob die Kohlensäure bei 2000° C. überhaupt nur in so geringem Grade dissoziiert oder ob die Geschwindigkeit der Spaltung eine kleine ist, d. h. das Gas in einem labilen, überhitzten Zustand ausströmt. Zugunsten der ersten Annahme wird angeführt, dass die Resultate bei Anwendung getrockneter Kohlensäure dieselben waren, wie beim feuchten Gas.

Über die gewonnenen Zahlen gibt folgende Tabelle eine Vorstellung.

Gase	Verhältnis der Quadrate der Ausströmungszeiten bei		Versuchsreihe	Iridiumrohr
	gew. Temp.	2000° C.		
Feuchte Kohlensäure : Stickstoff	1,53	1,53	II, III	A
	1,53	1,51, 1,50	V	
	1,505	1,49, 1,51	VI, VII	B
Trockene Kohlensäure : Stickstoff	1,56	1,56, 1,55	VIII, IX	C
Feuchte Kohlensäure / Trockene Kohlensäure	0,994	0,996, 0,997	X, XI	

Autoreferat.

808. Cohen, E., **Collins,** E. und **Strengers,** Th. — „*Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. (Zweite Mitteilung.) Coulemetrische Untersuchungen.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 291—308, 1904.

Durch Vorversuche wird zunächst festgestellt:

1. Dass die Reagentien sich genügend reinigen lassen.
2. Dass mit Hilfe des Silbercoulemeters gute Resultate erzielt werden können.
3. Dass in dem aus salzsaurer $SbCl_3$-Lösung ausgeschiedenen Antimon kein Cl und zu vernachlässigende Mengen O noch vorhanden sind.
4. Dass Temperatur und HCl-Gehalt der $SbCl_3$-Lösung auf das gefundene Äquivalentgewicht ohne Einfluss sind.

Unter Beobachtung aller angegebenen Vorsichtsmassregeln wird gefunden:

1. Dass das mittelst Silbercoulemeter als Vergleichsinstrument coulemetrisch bestimmte Äquivalentgewicht des Sb eine Funktion des Gehaltes der benutzten Lösung an $SbCl_3$ ist (Lösungsmittel HCl).
2. Salzsäurehaltige methylalkoholische Lösungen, aus denen sich je nach der Konzentration nicht explosives oder explosives Sb ausscheidet, ergaben dasselbe Resultat.
3. Lösungen von $SbBr_3$, aus denen nur explosives Sb elektrolytisch gewonnen wird, ergaben das gleiche negative Resultat wie obige

Versuche. (Die Einschlüsse von $SbBr_3$ in den Antimonstangen steigen mit der Konzentration der Lösung.)

4. Lösungen von SbF_3 in reiner HF geben, obwohl sie elektrolysiert reines, nicht explosives Sb ohne Einschlüsse liefern, ebenfalls ein Ansteigen des Äquivalentgewichtes mit der Konzentration.

A. Geiger.

809. Biron, E. — „*Jzsljedowanija chlorostannatow tipow $Me_2{}^ISnCl_6$ i $Me^{II}SnCl_6$. I. Sostaw chlorostannatow.*" (Untersuchungen der Chlorostannate vom Typus $Me_2{}^ISnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$. I. Zusammensetzung der Chlorostannate.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 489—518, 1904.

Die Untersuchungen bezweckten einen Beitrag zu liefern zur Kenntnis der Fähigkeit verschiedener Metallchloride Doppelsalze zu bilden. Bei der Wahl des Materials zu diesem Zweck erwiesen sich die Doppelsalze der Chloride der ein- und zweiwertigen Metalle mit $SnCl_4$ als geeignet.

Ausser den in der Literatur beschriebenen wurden noch einige neue Chlorostannate erhalten, welche in dem weiter unten angegebenen Verzeichnis durch ein Sternchen bezeichnet sind. Die Zusammensetzung der kristallisierten Salze wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

K_2SnCl_6—$(NH_4)_2SnCl_6$—Rb_2SnCl_6*—Cs_2SnCl_6.
$Na_2SnCl_6 \cdot 6\,H_2O$—$Li_2SnCl \cdot 6\,H_2O$*—.
$MgSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$—$ZnSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$*—$FeSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$*—.
$CoSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$—$NiSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$—$MnSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$—.
$BeSnCl_6 \cdot 8\,H_2O$—$CaSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$—$SrSnCl_6 \cdot 4\,H_2O$*—$SrSnCl_6 \cdot 8\,H_2O$—.
$H_2SnCl_6 \cdot 6\,H_2O$.

Doppelsalze mit AgCl, TlCl, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $CuCl_2$ und $BaCl_2$ gelang es nicht zu erhalten.

Die Chlorostannate sind den Chloroplatinaten und den Chloropalladiaten völlig analog. Kalzium bildet sowohl in der Form des Chlorostannats wie auch in der Form des Chloroplatinats ein Übergangsglied zwischen der Gruppe des Magnesiums (Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) und der Gruppe des Berilliums (Be, Sr, Ba). Stannichlorwasserstoffsäure $H_2SnCl_6 \cdot 6\,H_2O$ ist im Vergleich mit der Platinchlorwasserstoffsäure $H_2PtCl_6 \cdot 6\,H_2O$, eine sehr unbeständige Verbindung, welche leicht in ihre Bestandteile zerfällt.

Die Löslichkeit des Kaliumchlorostannats beträgt 60,48 Gewichtsteile K_2SnCl_6 auf 100 Teile H_2O bei 20°, und 55,40 Gewichtsteile K_2SnCl_6 auf 100 Teile H_2O bei 0°. Die Löslichkeit des Ammoniumchlorostannats beträgt 37,75 Gewichtsteile $(NH_4)_2SnCl_6$ auf 100 Teile H_2O bei 20°. Die Stabilitätsgrenzen des reinen Kobaltchlorostannats $CoSnCl_6 \cdot 6\,H_2O$ in Berührung mit seinen Lösungen sind folgende: 1,9 bis 5,5 Mol $SnCl_4$ auf 1 Mol $CoCl_2$; bei einem geringeren Gehalt an $SnCl_4$ scheidet sich zusammen mit dem Chlorostannat Kobaltchlorid $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$; bei einem grösseren Gehalt an $SnCl_4$ fällt (bei 20°) gleichzeitig $SnCl_4$ aus.

Aus dem Vergleich der Hydrate der Chlorostannate mit den Hydraten der entsprechenden Chloroplatinate ist ersichtlich, dass die Anzahl der Molekeln Wasser in den Kristallohydraten weder eine Funktion des Zinns, noch des Platins ist, sondern nur durch das ein- resp. zweiwertige Metall Me^I und Me^{II} bedingt wird.

St. Petersburg, Universität.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

810. Biron, E. — *„Izsljedowanija chlorostannatow tipow $Me_2^ISnCl_6$ i $Me^{II}SnCl_6$. II. K woprosu o metachlornom olowie."* (Untersuchungen der Chlorostannate vom Typus $Me_2^ISnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$. II. Zur Frage nach der Metazinnsäure.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 933—947, 1904.

Bei der Wiederholung der Versuche von Engel über Metazinnsäure und Parazinnsäure wurden Präparate erhalten, welche in bezug auf ihre Eigenschaften mit denjenigen von Engel völlig übereinstimmten. Ihre Zusammensetzung war die folgende: für die Parazinnsäure war das Verhältnis

$$Cl : Sn = 0{,}38, \text{ anstatt } 0{,}40,$$

entsprechend der von Engel angegebenen Formel $Sn_5O_9Cl_2 \cdot 2\,H_2O$; für Metazinnsäure wurde das Verhältnis

$$Cl : Sn \text{ zu } 0{,}83 \text{ und } 0{,}91$$

gefunden (anstatt 0,4 entsprechend der Formel $Sn_5O_9Cl_2 \cdot 4\,H_2O$).

Die Diskussion der Untersuchungen van Bemmelens, Vignon u. a. über die Zinnsäuren führt im Zusammenhang mit den beim Studium der Meta- und Parazinnsäure neu beobachteten Tatsachen zu folgenden Ergebnissen. Die α-Zinnsäure liefert bei ihrer Umwandlung eine stetige Reihe der Modifikationen der β-Zinnsäure, welche sich voneinander durch eine geringere oder grössere Kondensation unterscheiden; je höher die Temperatur der Umwandlung um so grösser auch der Grad der Kondensation. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf die verschiedenen Modifikationen der β-Zinnsäure erhält man Oxychloride von unbestimmter Zusammensetzung mit einem geringeren oder grösseren Gehalt an Chlor, je nach der geringeren oder grösseren Kondensation der β-Säure. Diese Oxychloride zeigen bei verschiedener Zusammensetzung, Unterschiede in ihren Eigenschaften, welche gestatten, sie qualitativ voneinander zu unterscheiden, wie das an der Meta- und Parazinnsäure von Engel ersichtlich ist. Die umgekehrte Reaktion, die Verwandlung der Oxychloride in das Derivat der α-Säure, d. h. in das Zinnchlorid, $SnCl_4$, findet — caeteris paribus — um so leichter statt, je geringer der Kondensationsgrad ist.

St. Petersburg, Universität.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

811. Wallerant, F. — *„Sur l'isomorphisme."* C. R., t. 140, p. 447—449, 1905.

L'étude de mélange d'azotate de rubidium (rhomboedrique quasi cubique) et d'azotate de potasse (quasiternaire, d'apparence orthorhombique) montre que entre les mélanges des deux biaxes et des deux uniaxes on peut aussi contrairement à l'opinion admise obtenir le mélange d'un biaxe avec un uniaxe. C. Marie.

812. Vukits, Berta. — *„Beobachtungen an Silikaten im Schmelzfluss."* Centralbl. f. Min., p. 705—720, 739—758, 1904.

Die Verf. hat die folgenden Mineralgemenge untersucht: Korundhedenbergit, Eläolith-Korund, Olivin-Augit, Apatit-Labrador, Eläolith-Augit, Eläolith-Diopsid. Bestimmt wurden die Schmelzpunkte des Gemenges und des Glases, das Schmelzprodukt wurde ferner mikroskopisch auf seine Bestandteile geprüft.

Die Verf. glaubt annehmen zu können, dass in allen Schmelzen die Bestandteile bis zu einem gewissen Grade dissoziieren, eine Folge davon wäre dann die Neubildung von Mineralien und das Auftreten einer Komponente mit einem höheren Gehalt an einem chemischen Bestandteil.

Die Anwendung der Formeln von Raoult und van't Hoff zur Berechnung des Molekulargewichtes aus der Schmelzpunktserniedrigung gibt keine befriedigenden Resultate, die gefundenen Depressionen erscheinen meistens zu klein. d'Ans.

813. Frankland, P. F. and **Harger,** J. — *„Position-Isomerism and Optical Activity. The Methyl and Ethyl Esters of Di-o-, -m-, and -p-nitrobenzoyltartaric Acids."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1571—1580, 1904.

Each of the above compounds, like the corresponding dibenzoyl- and ditoluyl-tartrates shows a high laevo-rotation in the fused state and over a wide range of temperature.

The molecular rotations of the diethyl di-p- and di-m-nitrobenzoyltartrates and of the dimethyl di-p-nitrobenzoyltartrate are much greater than those of the corresponding dibenzoyl- and ditoluyl-tartrates. The molecular rotation of the dimethyl di-m-nitrobenzoyltartrate, however, is almost identical with that of dimethyl di-m-toluyltartrate, although considerably greater than that of dimethyl dibenzoyltartrate.

The o-nitrobenzoyl group shows an abnormal behaviour, its relative rotatory influence being entirely dependent on the temperature. While, for example, the rotatory effect of the o-toluyl group is less than than of the benzoyl group (Frankland and Wharton, Trans. Chem. Soc., 69, p. 1591, 1896), this is only the case with the o-nitrobenzoyl group at temperatures above 130^0; with fall of temperature its rotatory effect increases so rapidly that at 15^0 it is greater than that of the p-nitrobenzoyl group.

The melting point (143^0) of the ortho-compound (diethyl ester) is exceptional in being considerably higher than that of the meta- (95,8^0) and that of the para- (124,5^0) compounds respectively.

The rotation of all these compounds is very sensitive to temperature, diminishing in every case as the latter rises, much the largest temperature-coefficient being possessed by the ortho-compound.

E. W. Lewis.

814. Markwald, W. und **Paul** D. M. — *„Über die Umwandlung von Razemkörpern in die optisch-aktiven Verbindungen."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 810—812, 1905.

Beim Erhitzen aktiver Stoffe (z. B. d-weinsaures Cinchonin oder d-Weinsäure) erfolgt Razemisierung. Nach der stereochemischen Hypothese erfolgt dieselbe, indem Platzwechsel zwischen den am asymmetrischen Kohlenstoff haftenden Radikalen eintritt und zwar muss Gleichgewicht dann eintreten, wenn von der Rechts- und Linksform eine gleiche Anzahl von Molekülen entstanden sind. Wie die Verff. zeigen, kann man bei der Razemisierungstemperatur den Vorgang umkehren, d. h. die razemische Säure aktivieren.

Bei Spiegelbildisomeren besteht ein Gleichgewicht, wenn von beiden isomeren Formen gleiche Mengen gebildet sind, weil beide gleich begünstigt sind. Eine razemische Verbindung mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, gibt zwei nicht spiegelbildisomere, also nicht gleich begünstigte Formen. Das Mengenverhältnis der beiden Formen im Gleichgewicht wird von der Natur der Radikale abhängen.

Im besonderen zeigen die Verff., dass beim Erhitzen von r-mandelsaurem Bruzin, aktive d-Mandelsäure gewonnen werden kann.

R. Kremann.

815. Saposchnikow, A. — *„Swojstwa smjesej azotnoj kisloty ud. w. 1,48 i chimičeski čistoj siernoj kisloty.“* (Eigenschaften der Gemische von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,48 und chemisch reiner Schwefelsäure.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 518—532, 1904.

1. Dampfdruck und Zusammensetzung der Dämpfe.

Angewandt wurden: Salpetersäure vom spez. Gew. 1,467 (15 ° C.), welche 0,4 °/₀ Stickoxyde enthielt, und Schwefelsäure, welche 100 °/₀ des Monohydrats H_2SO_4 enthielt. Die Arbeitsweise war dieselbe wie bei der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52; sowohl der Dampfdruck wie auch die Zusammensetzung des Dampfes wurden gleichzeitig bestimmt. Der Dampfdruck der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 beträgt bei 25° C. 16,64 mm. Zugabe der Schwefelsäure vergrössert allmählich den Dampfdruck. Der Maximalwert des Dampfdrucks wird bei einem Gehalt von 40 °/₀ Schwefelsäure erhalten und beträgt ca. 34 mm. Beim weiteren Hinzufügen der Schwefelsäure sinkt der Dampfdruck; die Kurve, welche die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung des Gemisches ausdrückt, folgt ziemlich nahe der entsprechenden Kurve für die Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52. Die Zusammensetzung der Dämpfe entspricht bei allen Gemischen, welche nicht mehr als 60 °/₀ Schwefelsäure enthalten, der reinen Salpetersäure HNO_3; bei einem grösseren Gehalt an Schwefelsäure wächst auch der Stickstoffgehalt merklich, was deutlich auf eine Zerlegung der Salpetersäure und Bildung des Anhydrids N_2O_5 hinweist.

2. Einfluss des Wassers.

Im Hinblick auf die Anwendung dieser Gemische zur Nitrierung der Zellulose war interessant, den Einfluss des Wassers auf den Dampfdruck der Salpetersäure kennen zu lernen. Der Versuch lehrte folgendes: Bei einem Gehalt der Schwefelsäure von 40—50 °/₀ wird durch Hinzufügen des Wassers bis zu 10 °/₀ der Dampfdruck erniedrigt; hingegen wird in Gemischen, welche 60 °/₀ und mehr Schwefelsäure enthalten, der Dampfdruck durch Hinzufügen von Wasser erhöht, und zwar um so mehr, je grösser der Gehalt an Schwefelsäure ist. Auf Grund von diesen Daten ist es möglich festzustellen, welche Zusammensetzung des Gemisches für die Darstellung der hochnitrierten Zelluloseprodukte am vorteilhaftesten sein müsste: diese Zusammensetzung entspricht:

$$25\ \%\ HNO_3 + 65\ \%\ H_2SO_4 + 10\ \%\ H_2O.$$

Dieses Ergebnis findet eine vollständige Bestätigung in den empirischen Angaben von Breuill, Lunge und Baby u. a. m.

3. Spezifische Gewichte.

Die Abhängigkeit des spezifischen Gewichts von der Zusammensetzung der Säuregemische ist derjenigen ähnlich, welche für die Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 festgestellt wurde. Besonders interessant ist die Tatsache, dass Zugabe von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 zur reinen Schwefelsäure zuerst ihr spezifisches Gewicht erhöht; letzteres erreicht bei einem Gehalt von 10 °/₀ Salpetersäure seinen Maximalwert und beträgt 1,8682 (anstatt 1,8337); später sinkt das spezifische Gewicht allmählich und sehr regelmässig, indem es sich dem spezifischen Gewicht der Salpetersäure nähert.

4. Spezifisches Leitvermögen.

Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung der Gemische findet ihren Ausdruck in einer ziemlich komplizierten Kurve; dabei ist von besonderem Interesse der steile Anstieg der spezi-

tischen Leitfähigkeit, welcher stattfindet, wenn man zur Schwefelsäure (deren spezifische Leitfähigkeit = $106,7 \times 10^{-4}$) eine geringe Menge Salpetersäure hinzufügt; so erreicht die spezifische Leitfähigkeit schon bei 5% Salpetersäure den Wert von $102,3 \times 10^{-4}$. Irgend welche bestimmte Schlüsse lassen sich aus diesem Verhalten der Gemische nicht ziehen.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

816. **Kohlrausch**, F. — *„Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze im Wasser bei 18°.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 355—356, 1904.

Verf. gibt vorläufig auf Wunsch des Herausgebers der Landolt-Börnsteinschen Tabellen die aus der Beobachtung des Leitvermögens gefundenen Löslichkeitszahlen schwer löslicher Salze und behält nähere Angaben über Rechnung etc. sowie über den Gang der Löslichkeit mit der Temperatur einer späteren Publikation vor. In der Tabelle sind vertreten: die Fluoride von Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, die Chloride und Jodide einiger Elemente, die Sulfate von Ba, Ca, Sr, Pb, die Chromate von Ba, Ag, Pb und die Oxalate von Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Ag, Pb.

A. Geiger.

817. **Boguski**, J. — *„O rastworimosti siery w chloristom bezilie i o niekotorych swojstwach etich rastworow.“* (Über die Löslichkeit des Schwefels in Benzylchlorid und über einige Eigenschaften seiner Auflösungen.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 37, p. 92—99, 1905.

Ausführlichere Behandlung des im Ref. 540 (diese ZS., I, p. 260, 1904) referierten Gegenstands.

Centnerszwer.

818. **Graham**, J. C.; B. Sc. — *„Über die Diffusion von Salzen in Lösung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 257—272, 1904.

Es wurden in einem vom Verf. konstruierten Gefäss reines Wasser mit der zu untersuchenden wässerigen Lösung in Berührung gebracht und nach einigen Tagen das spezifische Gewicht der Lösung in einer grösseren Anzahl gleich hoher Schichten bestimmt. Es wird gezeigt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit aus den erhaltenen Zahlen mit Hilfe einer Fourierschen Reihe bestimmt werden kann und zwar des Ansatzes, den Fourier machte, um die Wärmeleitungsgeschwindigkeit für den Fall zweier sich vollständig berührender Stäbe, deren einer auf 1° erwärmt war, während der andere die Temperatur 0° hatte, für den Fall, dass keiner von der umgebenden Luft Wärme aufnähme, noch an sie abgebe. Durch Einsetzen der entsprechenden Ausdrücke für den vorliegenden Fall werden gut übereinstimmende Zahlen für die Diffusionskonstante aus den Wägungsdaten berechnet. Die Messungen wurden durchgeführt für Lösungen von NaCl, KCl, NH_4Cl, $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2CO_3, K_2CO_3. Es ergab sich Unabhängigkeit des K-Wertes von Zeit und Dichte. Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Diffusionskonstante konnten nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden. Angefangen wurden Versuche über die Änderung von K bei Anwendung anderer Lösungsmittel als Wasser.

A. Geiger.

Chemische Mechanik.

819. **Kablukow**, Iw., **Solomonow**, A. und **Galin**, A. — *„Ob uprugosti i sostawie para rastworow w wodnom etilowom spirtie.“* (Über den Dampfdruck und die Zusammensetzung des Dampfes der Lösungen in wässerigem Äthylalkohol.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 573—581, 1904.

Vgl. diese Zeitschr., 1, p. 259, 1904.

Centnerszwer.

820. Kablukow, I. A. — *„O temperaturach plawlenija smiesej bromistago aluminija i četyrechbromistago olowa.“* (Über die Schmelzkurven der Gemische von $AlBr_3 + SnBr_4$). Sitzprot. d. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 4, 1904.

Die Schmelzkurve im System

$$AlBr_3 + SnBr_4$$

stellt den einfachsten Typus derartiger Kurven mit einem eutektischen Punkt und ohne Bildung von Doppelsalzen oder Mischkristallen dar. Die Lage des eutektischen Punktes entspricht 21° und 85 % $SnBr_4$.

Centnerszwer.

821. Saposchnikow, A. — *„Über die Schmelzgemische der Nitrophenole mit Naphthalin.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 688—696, 1904.

Siehe die Autoreferate über die russischen Originalarbeiten No. 603 bis 606 in Bd. I. Rudolphi.

822. Borodowski, W. und **Bogojawlenski,** A. — *„Kriwyja rawnowiesij w sistemie: p-bromtoluol i p-dibrombenzol.“* (Die Gleichgewichtskurven im System p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 559—566, 1904.

Auf dem Diagramm sind die Schmelz-, sowie Siede- und Dampfkurven der Gemische von p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol realisiert worden.

Das Gleichgewicht im System wird beim Schmelzen durch zwei Kurven dargestellt: die obere bedeutet den Anfang der Kristallabscheidung aus dem flüssigen Gemisch, die untere das endgültige Festwerden.

Aus dem Verlaufe der Kurven und ihrer Stellung zueinander ersieht man, dass die beiden Substanzen einen noch nicht untersuchten Fall von unvollständigem Isodimorphismus abgeben, d. h. einen Fall von einseitiger Mischbarkeit zweier Kristallarten. Das p-Dibrombenzol verändert beim Zusammenbringen mit p-Bromtoluol die stabile monokline Form in die rhombische und gibt Mischkristalle. Das p-Bromtoluol dagegen erscheint stets in rhombischer Form und gibt mit p-Dibrombenzol keine Mischkristalle. Ausserdem scheidet sich bei 36,8° ein kristallinisches Gemisch von der Zusammensetzung

$$2\,C_7H_7Br \cdot C_6H_4Br_2$$

aus.

Aus dem Verlaufe der Siede- und Dampfkurven ersieht man, dass Gemische aus diesen Substanzen durch wiederholtes Fraktionieren in beide Komponenten zerlegt werden können. Autoreferat.

823. de Kock, A. C. — *„Über Bildung und Umwandlung von fliessenden Mischkristallen.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 128—176, 1904.

Diese Dissertation aus dem Laboratorium Roozebooms sucht durch eingehendes Studium zweier Körper, welche die Eigenschaft haben, fliessende Kristalle zu bilden, p-Azoxyanisol und p Methoxyzimtsäure, die Ansicht des Verf., dass der Zustand der fliessenden Kristalle eine homogene Phase ist und nicht die Emulsion zweier Flüssigkeitsschichten zu stützen. In der Tat geben sowohl die Mischungen obiger Körper wie die Mischungen eines von ihnen mit einem Körper, der nicht die Eigenschaft besitzt, fliessende Kristalle zu bilden (Hydrochinon, Benzophenon) ein recht anschauliches Bild über die Umwandlung vom festen kristallinischen in den flüssig kristallinischen und von da in den flüssigen Zustand. Das Gebiet des flüssig kristallinischen Zustandes ist von regelmässig verlaufenden Kurven

begrenzt. Die untere Grenzkurve zeigt ein Minimum. Ist nur der eine der beiden gemischten Körper fähig, fliessende Kristalle zu bilden, so entstehen fliessende Mischkristalle nur bis zu einer gewissen Konzentration des beigemischten Stoffes, doch bleibt das Bild ein ähnliches beim Variieren der Beimischungen und der Grundsubstanzen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird Kritik geübt an der Emulsionstheorie der fliessenden Kristalle, indem zunächst die Versuche Tammanns wiederholt und ihr nicht Übereinstimmen mit den Versuchen des Verfs. durch einige neue Versuche (Entmischungsversuche, optische Versuche: Fehlen von Newtonschen Ringen) anders zu erklären versucht wird. Schliesslich wird auf theoretischem Wege vom Standpunkte der Abkühlungserscheinungen an der Auffassung, die fliessenden Kristalle seien eine Emulsion, Kritik geübt.

A. Geiger.

824. **Pappada,** Nicola. — *„Sulla coagulazione dell' acido silicico colloidale."* (Über die Koagulierung der kolloidalen Kieselsäure.) Gazz. chim., 35, I, p. 78—86, 1905.

Versuche über die Koagulierung 0,6 % haltiger SiO_2-Lösungen ergaben, dass Nichtelektrolyten wie Glyzerin, Zucker, Mannit usw. keine Einwirkung verursachten, während durch Zusatz von Neutralsalzen Ausfällung des Kolloids erfolgte.

Versuche mit den neutralen Lösungen von Alkalichloriden, Bromiden, Jodiden, Nitraten und Sulfaten zeigten, dass die Natur des Anions von keiner Bedeutung für die fällende Wirkung sei. Dagegen zeigte sich ein bedeutender Unterschied in der Zeit bis zur Ausscheidung des Kolloids bei Verwendung der Salze der einzelnen Alkalimetalle. Am stärksten und schnellsten wirken Caesiumsalze, dann folgen Rubidium-, Kalium-, Ammonium-, Natrium- und Lithiumsalze, entsprechend der Stellung der Einzelmetalle im periodischen System.

Lösungen von Säuren, sauren Salzen und zwar stöchiometrisch neutralen, praktisch aber sauer reagierenden Verbindungen üben keine Koagulationswirkung aus. Zusatz von Natriumarsenit Na_3AsO_3 zu Caesiumchlorid bewirkte Unwirksamkeit des Fällungsmittels, dagegen rufen alkalisch reagierende Salze wie Na_2HPO_4, Na_2CO_3 und Basen NO_4OH, KOH beschleunigende Fällungswirkungen hervor. Über die Wirkung der OH-Ionen stellt Verf. eingehende Versuche in Aussicht.

H. Grossmann.

825. **Giolitti,** F. — *„Misure dilatometrische sulle sostanze tautomere."* (Dilatometrische Messungen an tautomeren Substanzen.) Gazz. chim. ital., 34, II, p. 208—220, 1904.

Verf. stellt zuerst einen grossen Teil der Literatur über Untersuchungen an tautomeren Stoffen zum Zweck deren Konstitution zu bestimmen, zusammen. Es zeigen sich fast überall starke Widersprüche, so dass die bisher angewandten Methoden als unzureichend bezeichnet werden müssen. Aussicht auf Erfolg scheinen Messungen mit Dilatometern zu haben. Verfolgt man damit das Volum einer tautomeren Lösung über ein Temperaturintervall, so muss die Ausdehnungskurve, falls der Umwandlungspunkt der tautomeren Formen in diesem Intervall liegt, am Umwandlungspunkt einen Knick zeigen. Versuche mit Acetylaceton bestätigen dies; allerdings ist der Knick nur äusserst gering. Die Kurve für Acetessigester dagegen verläuft vollkommen geradlinig, so dass hier wohl der Umwandlungspunkt ausserhalb des untersuchten Intervalls (— 10—+ 95°) liegt. Versuche mit Acetylacetonchloral führen zu Widersprüchen mit den herrschenden Anschauungen.

G. Just.

826. Mittasch, A. — *„Bemerkung zu der Arbeit von C. L. Jungius: Theoretische Betrachtung über Reaktionen, welche in zwei oder mehreren aufeinander folgenden Phasen verlaufen.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 613, 1905. Rudolphi.

827. Heickel, G. — *„Über die Birotation der Galaktose.“* Lieb. Ann. d. Chem., Bd. 338, p. 71—104, 1905.

828. Behrend, R. — *„Bemerkungen zur vorhergehenden Abhandlung.“* Lieb. Ann. d. Chem., Bd. 338, p. 105—107, 1905.

Behrend und Roth vertreten die Ansicht, dass es sich bei der Birotation nicht um Hydratbildung handelt, sondern, dass in den Lösungen von verschiedenem Drehungsvermögen der betreffende Zucker in zwei stereoisomeren laktonartigen Formen vorhanden ist, welche leicht — möglicherweise unter intermediärer Bildung der Aldehydform — ineinander übergehen. Diese Annahme gewinnt Wahrscheinlichkeit durch den von Heickel geführten Nachweis, dass bei der Azetylierung der Galaktose in Gegenwart von Pyridin mindestens drei verschiedene Modifikationen der Galaktose anzunehmen sind. Ebenso dürften auch Glukoselösungen in Pyridin neben den beiden Laktonformen der Glukose, die dem α- und β-Pentazetat entsprechen, noch eine dritte vermutlich die Aldehydform enthalten.

R. Kremann.

829. Boedke, P. — *„Zur Theorie der Sättigungserscheinungen binärer Gemische.“* (Auszug aus der Berliner Diss.) ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 330—344, 1904.

Der Verf. fasst seine Resultate folgendermassen zusammen:

1. Der Versuch, ausgehend von den kritischen Lösungserscheinungen zu einer Erweiterung der Gesetze der Lösungen zu gelangen, scheint begründete Aussicht auf Erfolg zu haben.
2. Schon jetzt kann man mit Hilfe des Gesetzes vom geraden Durchmesser und der Gesetze der verdünnten Lösungen zu einer Formulierung der Sättigungserscheinungen gewisser binärer flüssiger Gemische gelangen, die sich in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung befindet. A. Geiger.

830. Martinsen, H. — *„Beiträge zur Reaktionskinetik der Nitrierung. (Auszug aus einer Dissertation, Kristiania.)“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 385—435, 1904.

Die fortschreitende Nitrierung wurde entweder durch Extraktion der organischen Substanz und Bestimmung der verbrauchten Menge Zinnchlorür durch Titration mit Jod vor und nach der Reduktion gemessen oder mit Hilfe der Nitrometermethode bestimmt.

So wurden folgende Resultate erhalten:

1. Die Nitrierung des Nitrobenzols in konzentrierter Schwefelsäure ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Bei diesem Prozess verhalten sich salpetrige Säure nnd Nitrosylschwefelsäure indifferent.
2. Es wurde der Einfluss der Natur der organischen Substanz auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrierung untersucht: Nitrierung von 2,4-Dinitrotoluol, ebenso die der Mononitrobenzoesäuren in Schwefelsäure ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Durch Methylgruppe im Kern wird die Geschwindigkeit der Reaktion vergrössert, durch Karboxylgruppe und noch mehr durch Nitrogruppe verkleinert. In p-Nitroanilin treten zwei neue Nitrogruppen mit un-

gefähr gleicher Geschwindigkeit ein, α-Nitronaphthalin lässt sich leichter nitrieren als Nitrobenzol.

3. Der Verlauf der Nitrierung des Phenols in wässeriger Lösung konnte theoretisch nicht aufgeklärt werden. Es ist eine komplizierte autokatalytische Reaktion. Salpetrige Säure wirkt positiv katalysierend, die Schnelligkeit, mit der im Verlauf der Reaktion sie gebildet wird, läuft parallel der Schnelligkeit der Nitrierung.

Stoffe, die mit HNO_3 ein Ion gemeinsam haben, vergrössern die Nitrierungsgeschwindigkeit.

Ähnlich verläuft die Nitrierung von p-Kresol.

A. Geiger.

831. Niewiadomski, A. M. — „*Uskorenije reakcii okislenija indigo chromowoj kislotoj posredstwom ščawelewoj kisloty.*“ (Die beschleunigende Wirkung der Oxalsäure auf die Oxydation des Indigo durch Chromsäure.) Sitz.-Prot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 341—342, 1904.

Bei der Untersuchung der Oxydationsgeschwindigkeit der Disulfoindigosäure durch Chromsäure in Gegenwart von Oxalsäure, als Katalysator, kam Verf. zu folgenden Resultaten:

1. Die Beschleunigung der Reaktion ist der Menge der hinzugefügten Oxalsäure nicht proportional. Die Geschwindigkeitskurve weist zwei scharfe Knicke auf, einen bei dem Verhältnis: $^1/_2$ Mol. Disulfonsäure zu 1 Mol. Oxalsäure, den zweiten bei äquimolekularen Mengen.
2. Neutrale Oxalsäureester sind ohne Wirkung.
3. Die untersuchte Reaktion kann augenscheinlich nicht zu den gekoppelten gerechnet werden, da die beiden Säuren in keinem einfachen Verhältnis oxydiert werden: die Oxalsäure wird nur spurenhaft oxydiert.

Centnerszwer.

832. Pauli, Wolfgang. — „*Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. IV. Mitt. Eiweissfällung durch Schwermetalle.*“ Hofmeisters Beitr., VI, p. 233—259, 1905.

Gegenüber den Fällungen des Eiweisses durch Alkali und Erdalkalisalze hat bei der Fällung durch Schwermetallsalze (Zn, Cu, Pb, Hg, Ag usw.) vornehmlich das Kation Einfluss auf das Zustandekommen der Koagulation. Schon in ganz geringen Konzentrationen kommt es zur Ausflockung, diese steigt erst mit wachsendem Salzzusatz, um bei noch weiterem Zusatz wieder bis auf 0 abzusinken. Für das genauer studierte $ZnSO_4$ (und ähnlich verhält sich Zn-Azetat) bestehen 2 Fällungsmaxima: im ersten Fällungsgebiet ist die Fällung beim Verdünnen nicht reversibel, im zweiten reversibel. Diese Maxima rücken einander mit steigender Eiweisskonzentration näher. Bei schwachen Zn-Konzentrationen (0,005 n.) hemmen Neutralsalze des K und Na, stärker die des NH_4 und Mg die Fällung (in der Reihenfolge SO_4, Cl, $C_2H_3O_2$, NO_3, Br, J, SCN), bei hohen Zn-Konzentrationen (4 n.) wird die hemmende in eine verstärkende umgekehrt. $CuSO_4$ zeigt nur ein einziges Maximum, $AgNO_3$ keines, aber auch keine Lösung des Niederschlages.

Für die Erklärung der Eiweissfällung durch Alkalisalze ist die elektrische Theorie (Hardy, Bredig, Billitzer) der Entmischungstheorie (Hofmeister, Spiro) gleichwertig, für die der irreversiblen Fällungen ist die elektrische Theorie günstiger.

Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie, Wien. H. Aron.

833. Kurbatow, W. — *„K woprosu o strojenii zakalennoj stali. Statja II."* (Zur Frage nach der Struktur des gehärteten Stahls. II. Mitteilung.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 37, p. 169—180. Revue de Métalurgie, 3, p. 169—186, 1905.

Mit Hilfe der neu entdeckten Reagenzien, welche in der vorigen Mitteilung beschrieben waren, wurden nun diejenigen Veränderungen studiert, welche beim Anlassen des Stahls stattfinden. Die Versuchsserien wurden an Stahl von 1,8 $^0/_0$ C. ausgeführt. Sie führten zu folgenden Ergebnissen: beim Härten oberhalb 1100° erhalten wir Austenit und Martensit; beim Anlassen bis zur Temperatur von 100—118° wandeln sich die Kristalle des Austenits in Martensitkristalle um. In kompakten Massen des Martensits erscheinen beim Anlassen auf 118—130° Tafeln des Zementits; um sie herum lagert sich Sorbit ab. Beim Anlassen bis 300—400° wandelt sich alles in Sorbit mit Streifen von Zementit um. Beim Anlassen von 350—800° wächst allmählich die Masse des Zementits, und der Sorbit wandelt sich in den Ferrit um.

Verf. vermutet, dass alle im gehärteten Stahl vorhandenen Phasen feste Lösungen darstellen, und zwar: des Austenits, einer Lösung des Zementits im δ-Eisen, — des Martensits, einer Lösung des Zementits im γ-Eisen, — und der Sorbitphasen, Lösungen des Kohlenstoffs in α-, β- und γ-Ferrit. Alle diese Phasen, mit Ausnahme des Zementits, kristallisieren in Gestalt von Aggregaten des regulären Systems, wie auch alle polymorphen Modifikationen des reinen Eisens. Die Kristalle (fers de lance) des Austenits und des Zementits sind Kristallaggregate des regulären Systems, welche sich auf Tafeln des Zementits gebildet haben.

Ecole superieure des Mines. College de France.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

Thermochemie.

834. Bell, J. M. and **Trevor,** J. E. — *„The Fundamental Functions of One-component Ideal-constituent Gases."* Jour. Phys. Chem., 9, p. 179 &c., 1905.

The aim of this paper is to establish the forms of certain of the „fundamental functions" of dissociating gases of the nitrogen peroxide type, and to deduce from these forms some of their more obvious consequences. The ideal systems considered are subject to the assumptions that the interconvertible constituents are ideal gases, that the pressures of the systems are determined by Dalton's law, that the potential of neither constituent is affected by the presence of the other, and that

$$2\,c_{v_2} - c_{v_1} = o,$$

c_{v_1} denoting the molecular heat of the undissociated constituent and c_{v_2} that of the product.

Denoting by p the pressure, Θ the absolute temperature, r the ideal-gas constant, V the volume, and N the number of molecular weights if the mass considered were wholly in the form of the first constituent, the „characteristic equation" of the dissociating gas is (Gibbs's equation 349),

$$\frac{\left(\frac{p}{r\Theta} - \frac{N}{V}\right)^2}{2\frac{N}{V} - \frac{p}{r\Theta}} = t,$$

where t is a definite temperature function. Introducing the molecular volume $v = V/N$, and an auxiliary function

$$s = + \left(\frac{p}{r\Theta} t + t^2\right)^{\frac{1}{2}},$$

this equation may be solved to yield the equations

$$p = p\ (v,\ \Theta), \text{ and}$$
$$v = v\ (p,\ \Theta)$$

in the forms

$$p = \frac{r\Theta}{v} + (s - t)\, r\Theta$$

$$\frac{1}{v} = \frac{S}{t}(s - t).$$

With the aid of these equations, the molecular thermodynamic potential h, and the molecular free energy f, of the system are found to be

$$h = 2\, r\Theta \cdot \log 2\,(s - t) - 2\, c_{v_2}\Theta \cdot \log \Theta + 2\,(c_{p_2} - \eta_{o_2})\,\Theta + 2\, e_{o_2},$$
$$f = 2\, r\Theta \cdot \log 2\,(s - t) - 2\, c_{v_2}\Theta \cdot \log \Theta + 2\,(c_{p_2} - \eta_{o_2})\,\Theta - r\Theta\,(1 - t/s) + s\, e_{o_2},$$

where η_{o_2} is the molecular entropy of the second ideal constituent at $v = 1$, $\Theta = 1$, and e_{o_2} is the molecular energy of this constituent at $\Theta = 0$. Since s is known in p, Θ, and also in v, Θ, the second members of these equations are known functions of either of these pairs of variables. Differentiation of these equations yields the forms of the „derived relations“,

$$v = v\ (p,\ \Theta),$$
$$p = p\ (v,\ \Theta),$$
$$\eta = \eta_a\ (p,\ \Theta),$$
$$\eta = \eta_b\ (v,\ \Theta),$$

where η denotes the molecular entropy of the gas. In the same two pairs of variables, the molecular energy and the mulecular Gibbsian heat function

$$g = e + pv$$

are found to be

$$e = 2\, c_{v_2}\Theta - (1 - t/s)\, Q + 2\, e_{o_2}$$
$$g = 2\, c_{p_2}\Theta - (1 - t/s)\,(Q + r\Theta) + 2\, e_{o_2},$$

where c_{p_2} is the molecular heat, at constant pressure, of the second constituent, and Q is the molecular (for N = 1) heat of dissociation at constant volume. The physical meaning of these equations is elucidated.

Denoting by α the degree of dissociation, it is then shown that

$$s - t = \alpha/v,$$
$$s = t/\alpha;$$

and the fundamental and derived functions h, f, e, g, v, p, η are all explicitly formulated in terms of α, Θ. The functions t, s, Θ, p, η are then formulated in terms of α, v. Each of the quantities t, s, p, Θ, v, η, α now having been formulated in terms of the variables of each of the pairs

$$p,\ \Theta, \quad v,\ \Theta, \quad \alpha,\ \Theta \quad \alpha,\ v,$$

the derivatives of these quantities with regard to the variables of each pair are calculated. To facilitate comparison, all are expressed as functions of α, Θ. A number of interesting results appear, e. g. that the increase of the degree of dissociation per unit isothermal fall of the pressure is proportional to the cube of the degree of dissociation. The hessian of the molecular thermodynamic potential is also found.

Expressions for the molecular heat capacities at constant pressure and at constant volume c_p, c_v, are deduced in each of the sets of variables p, Θ, v, Θ, α, Θ, α, v; and curves of the families

$$c_p = c_p\,(p,\ \Theta),$$
$$c_v = c_v\,(v,\ \Theta),$$

are computed and drawn for nitrogen peroxide. Swart's calculation of the form of $c_p\,(\alpha,\ \Theta)$ is corrected.

Further applications of the fundamental equations are made in establishing formulas for the work and the heat absorbed by the molecular quantity of the dissociating gas during reversible expansion along paths defined by the successive constancy of one and the other of the quantities that may be employed as state variables; and it is shown that

$$(1+\alpha)\,Q\cdot\log\Theta$$
$$2\,c_{v_2}\Theta - (1+\alpha)\,Q\cdot\log\Theta$$

are respectively the work-function and the heat-function for changes at constant α.

The paper is concluded by computation of the data obtained by Berthelot and Ogier in their determinations of the heat developed in the cooling of given masses of nitrogen peroxide between given temperature limits at constant pressure. These data correspond to the integrals

$$\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} c_p\,d\Theta = \left[2\,c_{p_2}\,\Theta - \left(1-\frac{t}{s}\right)r\Theta + \frac{t}{s}\,Q\right]_{\Theta_1}^{\Theta_2}.$$

The observed and calculated results are compared graphically, with the aid of a plot of the function

$$\int_0^{\Theta} c_p\,(1,\ \Theta)\,d\,\Theta.$$

A graph of the function

$$\int_0^{\Theta} c_v\,(v,\ \Theta)\,d\,\Theta,$$

for the value $v = 22{,}2$ liters, of the parameter, is also given.

Authors.

Elektrochemie.

835. **Kahlenberg,** Louis. — *„The Electrochemical Series of the Metals."* Trans. Amer. Electrochem. Soc., 6, p. 51 &c., 1904. (Presented at the Internat. Electrical Congress at St. Louis.)

The single potentials of twenty different metals dipping in one-tenth normal LiCl solutions were measured. Pyridine, water, and mixtures of pyridine and water in various proportions served as solvents in preparing the one-tenth normal LiCl solutions. The metals lie much closer together in the series when pyridine is used than when water is employed. The order of the metals also changes in some cases. The author's earlier work on potentials and also that of other investigators is reviewed in this connection, and it is shown that the difference of potential between a metal and a solution may vary very greatly with a change in the solute as well as with a change in the solvent. And since this variation differs in the case of different metals for one and the same change in the electrolyte, either as to direction or magnitude, or both, the electrochemical series of

the metals is frequently subject to relatively very considerable variations, and must not be considered as something even fairly constant.

Author.

836. **Beericke, F.** — „*Über das elektromotorische Verhalten des Broms und das Anodenpotential bei der Elektrolyse neutraler Bromkaliumlösungen.*" ZS. f. Elektrochem., 11, p. 57—88, 1905.

Die Löslichkeit von Brom ist, wie in Wasser, so auch in Bromkaliumlösungen und Bromwasserstoffsäurelösungen eine zweifache, je nachdem flüssiges Brom oder Bromhydrat Bodenkörper ist. In Lösungen unter 1,83 normal an KBr verwandelt sich bei 0° C. flüssiges Brom bei Berührung mit Bromhydrat in letzteres, so dass unter diesen Verhältnissen die Konzentration des gelösten Broms bei Gegenwart flüssigen Broms grösser sein muss, als bei Berührung der gleichen Lösung mit Bromhydrat. In reinem Wasser sind diese beiden Löslichkeiten für 0° 4,152 resp. 2,42 g Brom in 100 ccm Lösung. In einer 1,83 n. KBr-Lösung liegt also der Übergangspunkt der Reaktion

$$Br \cdot 10H_2O \longrightarrow Br + 10H_2O$$

gerade bei 0° C. Verglichen mit Jod und Chlor, verhalten sich die Löslichkeiten der drei Halogene Jod, Chlor und Brom in reinem Wasser wie 1 : 47 : 158, sofern nur der unhydrolysierte Anteil des gelösten Chlors in Betracht gezogen wird.

Der Zustand des gelösten Broms in Bromidlösung lässt sich quantitativ noch nicht eindeutig festsetzen. Mit Sicherheit lässt sich nachweisen, dass ausser KBr_3 noch bromreichere Verbindungen entstehen müssen, von denen in erster Reihe KBr_5, vielleicht aber auch KBr_7 in Betracht kommen. Für die Gleichung

$$KBr + Br_2 \rightleftarrows KB_3$$

lässt sich nach Jakowkin die Gleichgewichtskonstante

$$k = \frac{[KBr]\,[Br_2]}{[KBr_3]} = 0{,}063 \ (25^0)$$

annehmen, während für die Reaktion

$$KBr_3 + Br_2 \rightleftarrows KBr_5$$

eine Berechnung der Konstanten zurzeit noch unausführbar ist.

Wie die Löslichkeitskurve, so strebt auch die Brompotentialkurve in mit Bromhydrat gesättigten Bromidlösungen bei steigendem Bromidgehalt der Kurve für flüssiges Brom zu, und der durch Extrapolation gefundene Schnittpunkt beider Kurven liegt — in guter Übereinstimmung mit dem Löslichkeitsschnittpunkt — bei einer KBr-Konzentration von 1,84. Aus Berechnungen über den Gehalt an freiem Brom und an Bromion in Brom-Bromkaliumlösungen ergibt sich unter der Annahme, dass KBr und KBr_3 gleichen Dissoziationsgrad haben, der sich aus der Leitfähigkeit ermitteln lässt, und unter der Voraussetzung, dass in bromarmen Bromidlösungen bromreichere Verbindungen als KBr_3 zu vernachlässigen sind, das elektrolytische Potential von Brom für 25° C. als Mittel aus zwölf Bestimmungen zu 1,098 Volt.

Neutrale Bromkaliumlösungen zeigen bezüglich des Anodenpotentials ein ähnliches Verhalten, wie dies für Chloridlösungen von Müller, Luther und Brislee gefunden wurde. Bei konstant gehaltenem Anodenpotential findet anfangs ein schneller, später ein verlangsamter Abfall der Stromstärke statt, die schliesslich einen kleinen, konstanten Endwert erreicht, so dass der Zustand der Elektrode durch die Elektrolyse selbst so verändert wird, dass wenig oberhalb des Brompotentials nur sehr kleine

Ströme den Elektrolyten passieren können. Diese Endstromstärke ist bei wechselnden Potentialen um so höher, je weiter das bezügliche Potential über dem Brompotential liegt, und ist bei wechselnder Bromidkonzentration um so grösser, je grösser letztere ist. Die Konstanz der Stromstärke stellt sich um so schneller ein, je verdünnter die Bromidlösung ist. Bei Elektrolyse mit steigender anodischer Polarisierung sind Fälle denkbar und realisierbar, bei denen der der jedesmaligen Potentialsteigerung entsprechende Stromstärkeanstieg kleiner ist, als der bei jedem weiteren Potential eintretende Stromabfall, so dass trotz wachsenden Potentials die Stromstärke sinkt. Bei Einhaltung eines konstanten Stromes erfolgt umgekehrt ein Potentialanstieg, der um so schneller nachlässt, je verdünnter die KBr-Lösung ist. Für praktische Versuche muss daher bei Potentialen elektrolysiert werden, die erheblich über dem Brompotential liegen. Anwesenheit von $\overset{+}{H}$-Ionen im Elektrolyten verzögert, ähnlich hoher Bromidkonzentration, das Erreichen des Stromendwertes. Fasst man das Verhalten glatter Platinanoden bei der Bromidelektrolyse zusammen, so hat es den Anschein, als ob bei zunehmender Steigerung des Anodenpotentials immer grössere Hemmnisse auftreten, die eine Zunahme des Stromdurchganges verhindern oder erschweren. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Chloridelektrolyse, wo sie allerdings quantitativ noch ausgeprägter zutage treten. Die Natur dieser Hemmungen ist zweifellos einer Zustandsänderung der glatten Platinanode zuzusprechen, etwa der Ausbildung einer Bromdampfhaut zwischen Anode und Elektrolyten; ob die stets vorhandene, geringe Sauerstoffentwickelung hierbei mitwirkt, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Wesentlich einfacher gestalten sich die Verhältnisse bei platinierten Anoden. Hierbei ist — infolge der grossen Löslichkeit des Broms — Stromdurchgang schon bei Potentialen möglich, die unterhalb des Brompotentials liegen, so dass bei lebhafter Durchmischung der Bromidlösung letztere für die Bromentladung zum Depolarisator wird, der umso wirksamer ist, je grösser der Bromidgehalt ist. Aber auch das an der Anode entstehende Hypobromit wirkt nach den Gleichungen

$$\overset{-}{BrO} + H_2O \rightleftarrows HBrO + \overset{-}{OH},\quad Br_2 + \overset{-}{OH} \rightleftarrows HBrO + \overset{-}{Br}$$

depolarisierend, so dass infolge der Hypobromitlösung die gleiche Stromstärke ein immer geringeres Potential erfordert, bezw. bei konstant gehaltenem Potential ein immer grösserer Strom die Lösung passieren kann. Es ergab sich tatsächlich, dass unter sonst gleichen Umständen das Maximum der Stromstärke mit dem Maximum des Hyprobromitgehalts zusammenfällt. Umgekehrt muss bei konstantem Strom das Anodenpotential zunächst abnehmen, um dann alsbald konstant zu werden. Die Stromspannungskurve zeigt, wie zu erwarten steht, keinen Knickpunkt, sondern beginnt schon unterhalb des Brompotentials mit merklicher Stromstärke, um dann stetig anzusteigen, und zwar, im Einklange mit der Theorie, bei der konzentriertesten Lösung am langsamsten, bei der verdünntesten am steilsten.

E. Abel.

837. **Walker,** James. — *„Theorie der amphoteren Elektrolyte.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 82—94, 1904.

Siehe das Autoreferat über die englische Originalarbeit Bd. II, No. 407.

Rudolphi.

838. **Van Dijk,** G. und **Kunst,** J. — *„Eine Bestimmung des elektrochemischen Äquivalentes des Silbers.“* Ann. d. Phys. (4), 14, p. 569 bis 577, 1904; auch Ber. d. k. Akad. d. Wiss., Amsterdam, Dezemb. 1903.

Die Bestimmungen geschahen mit der Tangentenbussole, deren Konstanten sorgfältig bestimmt wurden. Als Voltameter dienten Platingefäße mit Silberanoden in $20^0/_0$iger Silbernitratlösung, die Untersuchung ergab das elektrochemische Äquivalent zu

$$a = 0{,}0111823 \pm 0{,}0000004 \text{ (m. F.)}.$$

W. Kösters.

839. Vanzetti, L. — „*Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici. Acido glutarico.*" (Über die elektrolytische Zersetzung organischer Dikarbonsäuren. Über die Glutarsäure.) Gazz. chim. ital., XXXIV, II, p. 504—518, 1904.

Nach einer historischen Übersicht über die Elektrolysen organischer Säuren beschreibt Verf. die Elektrolyse des Kaliumsalzes der Glutarsäure

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Analog der Kolbeschen Synthese des Methans wurde Kohlendioxyd (2 Mol) abgespalten, es bildete sich jedoch nicht das erwartete Trimethylen

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \triangle CH_2, \end{array}$$

sondern es entstand in einer Ausbeute von $5{,}4^0/_0$ unter Umlagerung das isomere Propylen $CH_3CH = CH_2$, wie durch Überführung in das Bromid $C_3H_6Br_2$ und Identifizierung derselben nachgewiesen wurde. Es geht hieraus die geringe Tendenz zur Bildung eines 3 Atome kohlenstoffhaltigen Ringes hervor.

Milano, Regia scuola di Agricoltura Lab. di Chimica organica.

H. Grossmann.

840. Hauser, Enrique. — „*Determinación cuantitativa del zinc por electrólisis.*" (Die quantitative Bestimmung des Zinks durch Elektrolyse.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 371—374, Madrid, 1904.

Zur neutralen ammoniumsalzfreien Lösung des Zinksalzes fügt der Verf. 20 cm^3 einer $20^0/_0$igen KCN- und 25 cm^3 einer $10^0/_0$igen $Na \cdot OH$-Lösung und verdünnt auf 200—250 cm^3. Er elektrolysiert mit einer vorher verkupferten oder versilberten zylindrischen Platinblechelektrode bei einer Stromdichte $D_{100} = 0{,}80$ Amp. Ist die Elektrode verkupfert, so muss sie, um Oxydation zu vermeiden, vollständig von der Lösung bedeckt sein. Das Ende des Prozesses erkennt man entweder, indem man etwas Wasser nachfüllt und beobachtet, ob sich weiteres Zink abscheidet, oder mit Hilfe von K_4FeCy_6. Etwa vorhandenes Cu und Pb muss vorher entfernt werden, das Cu am besten auf elektrolytischem Wege mit einem Strom von $D_{100} = 0{,}15$—$0{,}20$ Amp. Werner Mecklenburg.

841. Puschin, N. A. und **Trechcinskij,** R. M. — „*Količestwennoje otdielenie Sn ot Ni i Co i Cu ot Sb putem elektroliza.*" (Quantitative Trennung von Sn und Ni, Co und Sb, Cu und Sb durch Elektrolyse.) Sitz.-Prot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 441—443, 1904.

Zur Lösung, welche Sn und Ni, oder Sn und Co enthält, wird Ammoniumoxalat und Oxalsäure hinzugefügt, Sn nach Classen elektrolytisch abgeschieden, dann der Niederschlag in NH_3-Lösung gelöst und das andere Metall nach Oettel abgeschieden.

Eine Legierung von Cu + Sb wird mit konz. HNO_3 behandelt (wobei sich Sb als unlösliche m-Antimonsäure abscheidet), mit Wasser verdünnt, und das Kupfer bei einer konstanten Klemmspannung, welche weniger als

2,05 V. betragen muss, ausgeschieden. Das Sb wird nach Classen aus dem Sulfosalz abgeschieden. Centnerszwer.

842. **Puschin**, N. A. und **Trechcinskij**, R. N. — „*K metodikie elektroanaliza.*" (Zur Methodik der Elektroanalyse.) Izwiestija I. Petersb. Politechn. Instituta, 2, p. 1—31, 1904.

Die Abhandlung enthält wichtige Einzelheiten, welche sich auf die Einrichtung elektroanalytischer Laboratorien beziehen.

Centnerszwer.

Photochemie einschl. Photographie.

843. **Ciamician**, O. und **Silber**, P. — „*Chemische Lichtwirkungen. VIII. Mitteilung.*" Chem. Ber., Bd. 38, p. 1176—1184, 1905.

Das Verhalten von o-Nitrobenzaldehyd und anderer o-Nitroderivate unter dem Einfluss des Lichtes machten die Untersuchung des Verhaltens eines Gemisches von Benzaldehyd und Nitrobenzol unter den gleichen Umständen wünschenswert. In der Hauptsache verläuft der Vorgang unter Oxydation des Aldehyds und Reduktion des Nitrobenzols, wenn auch nebenher eine Reihe der verschiedensten Körper sich bildete. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalabhandlung verwiesen. R. Kremann.

844. **Muñoz del Castillo**, José. — „*Ráfagas luminosas de los sulfuros de calcio fosforescentes.*" (Das Aufleuchten der phosphoreszierenden Calciumsulfide.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 142—146, Madrid, 1904.

845. **Derselbe.** — „*Ráfagas luminosas de los sulfuros fosforescentes de estroncio y de bario.*" (Das Aufleuchten der phosphoreszierenden Sulfide des Strontiums und Baryums.) Ebenda, t. II, p. 195—197, Madrid, 1904.

846. **Derselbe.** — „*Ráfagas luminosas de los sulfuros fosforescentes de zinc.*" (Das Aufleuchten der phosphoreszierenden Zinksulfide.) Ebenda, t. II, p. 299—300, Madrid, 1904.

E. Amaro hatte gefunden, dass die von Rodriguez Mourelo dargestellten und den von diesem aufgestellten Phosphoreszenzbedingungen gehorchenden Erdalkalisulfide (vgl. Physikal.-chem. Centralbl., Bd. I, Ref. No. 715, 716, 1283 und 1293), wenn man die Glasröhren, in die sie eingeschmolzen sind, mit einem Tuche kräftig reibt, zu lumineszieren beginnen, und der Verf. erweitert diese Beobachtung dahin, dass Phosphoreszenz auch eintritt, wenn man die Röhren auf 140 ° erhitzt. Besonders stark wird das Aufleuchten, wenn man die Sulfide in einem kleinen, gut getrockneten Glasmörser zerreibt; leuchtende Streifen zeigen die Bewegung des Pistills an; vorherige Belichtung des Sulfids durch diffuses Tageslicht ist vorteilhaft, jedoch kann man mit der Anstellung des Experimentes warten, bis die der Belichtung folgende sichtbare Phosphoreszenz aufgehört hat. Bei sehr starkem Reiben leuchtet auch der Mörser allein, ohne Substanz. Marmor leuchtet auch bei starkem Reiben nur schwach, Calciumphosphid stark (Oxydation), nicht phosphoreszierendes Calciumsulfid nur sehr schwach. Unter den phosphoreszierenden Erdalkalisulfiden leuchtet das des Strontiums am meisten, das des Baryums am wenigsten; das des Calciums steht in der Mitte zwischen beiden.

Bei dem phosphoreszierenden Zinksulfid zeigt sich das Lumineszieren schon bei dem geringsten Drucke des Pistills gegen den Mörser in sehr hellem Glanze. Werner Mecklenburg.

847. Vanino, L. und **Gans,** J. — *„Über die Bologneser Leuchtsteine.“* Journ. f. prakt. Chem., 71, p. 196—200, 1905.

Nach einer historischen Übersicht über die phosphoreszierenden Substanzen geben die Verff. genaue Angaben über die Darstellung stark leuchtender Substanzen. Aus Strontiumthiosulfat erhält man beim Glühen im Rösslerschen Ofen bei Zusatz geringer Mengen von Uran, Wismut, Blei und Thoriumsalzen Leuchtmassen, welche den Baryumpräparaten an Leuchtkraft gleichkommen. Der Schwefel kann in diesen Verbindungen nicht durch Selen oder Tellur ersetzt werden. Kadmiumsulfid ist im Gegensatz zum Zinksulfid (der Sidotschen Blende) für Leuchtkörper ungeeignet. Aus reinem Calciumthiosulfat erhält man keine Leuchtmasse, jedoch wirkt ein Zusatz von Fluorcalcium auf die Strontiummasse günstig.

Verff. geben dann detaillierte Angaben über die Darstellung der verschiedenen Leuchtmassen (Lenard, Mourelo, Vanino, Balmain). Zur Erregung der Phosphoreszenz erwies sich die Belichtung durch die Heräussche Quecksilberlampe als besonders geeignet, weniger praktisch ist die Beleuchtung durch Auerlicht an Stelle von intensivem Sonnenlicht.

H. Grossmann.

848. Crookes, Sir William. — *„On the Ultra-Violet Spectrum of Gadolinium.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 420—422, 1905.

This spectrum has been measured and published by Exner and Haschek, but the author's observations, which on the whole corroborate these measurements, were made with particularly pure specimens of gadolinium oxide prepared by M. Urbain by a new method of fractionation. Victorium is mostly present as an impurity in gadolinium but the author does not think the two are identical.

A plate of the spectrum to which the Paper refers will shortly be published.

F. S. Spiers.

849. Schulz, Arthur. — *„Das spektrale Verhalten des Hämatoporphyrins.“* Arch. f. (Anat. u.) Physiol., Suppl.-Bd. 1904, p. 271—284.

Hämatoporphyrin zeigt ein sog. „neutrales“, ein „saures“ und ein „alkalisches“ Spektrum, indem bei Zufügung von Säure die Bänder nach rot, bei Alkaleszenz nach blau verschoben werden. Doch ist die blosse Bezeichnung als „neutral“ oder „sauer“ ungenau. Es tritt z. B., wenn Amylalkohol verwandt wird, das „alkalische“ Spektrum auch bei neutraler Reaktion auf, Essigsäure erzeugt überhaupt nur ein annähernd neutrales und Borsäure, KH_2PO_4 und NaH_2PO_4, schliesslich Harn erzeugen das „alkalische“. Das sog. „metallische“ Spektrum, das dem Oxyhämoglobin- und Kohlenoxydhämoglobinspektrum zum Verwechseln ähnlich sieht, lässt sich regelmässig aus dem alkalischen (Ammoniak-)Spektrum durch geringe Zusätze von Zinkchlorid erzeugen. Da es ausserdem sich in neutraler Lösung vorfindet und in saurer sich ebenfalls bilden kann, ist es an die Reaktion der Lösung nicht gebunden.

Zwischen dem Hämatoporphyrin von Nencki und Zaleski und den übrigen sind Unterschiede im spektralen Verhalten vorhanden.

Unterrichtsanstalt für Staatsarzneikunde, Univ. Berlin.

H. Aron.

850. Sheppard, S. E. and **Mees,** C. E. K. — *„The Theory of Photographic Processes: On the Chemical Dynamics of Development.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 447—473, 1905.

This is an application of physico-chemical methods to the study of photographic development, and is in many respects a continuation of the work of Hurter and Driffield (Journ. Soc. Chem. Ind. May 1890 and Photographic Journal 1898). The Paper is unsuitable for satisfactory abstraction, but the authors results may be thus summarised.

1. An accurate quantitative method of attacking photographic questions is described, and it is shown that if T be the optical transparency of the silver deposited $\left(=\frac{\text{Intensity transmitted}}{\text{Intensity incident}}\right)$, then the density $D = -\log T$ is accurately proportional to the mass of silver. This confirous the experiments if Hurter and Driffield.
2. From considerations of the growth of the density during development, and of the theory of heterogeneous reactions, the equation
$$\frac{1}{t} \log \frac{D_a}{D_a - D} = \text{constant},$$
was shown to represent the reaction; D is the density of reduced silver at time t, D_a is the final density. The velocity of development mainly depends upon the rate of diffusion to the affected haloid. The velocity as measured by the above constant is directly proportional to the concentration of the reducer; it is affected by the age and condition of the plate (diminishing with keeping) and is reduced by the addition of soluble bromides. The effect of bromide on the above expression was studied, and it was found that as the bromide is increased in geometrical progression, the velocity diminishes in arithmetical. The authors consider that bromide acts by lowering the concentration of the silver ions.
3. The law of constant density-ratios deduced from above theory is confirmed. If a series of increasing exposures are given to a plate, as every density increases proportionately, the ratio of the densities due to any two exposures is constant, and independent of the time of development.
4. The development factor γ in the sensitometry equation
$$D = \gamma \log \frac{E}{i},$$
where E is the exposure and i the constant of the plate, is governed by the same laws as a single density. Methods for calculating and controlling γ are given.
5. The velocities with ferrous oxalate, fluoride, and citrate were compared and the theory of these developers is discussed.

F. S. Spiers.

Chemie.

851. Stock, A. und **Siebert**, W. — *„Darstellung von gelbem Arsen mittelst des Lichtbogens.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 966—968, 1905.

Die von den Verff. beschriebene Methode der Darstellung von gelbem Arsen (cf. Ref. No. 564, Bd. II), gestattet nur Gewinnung geringerer Mengen. Lässt man jedoch den elektrischen Lichtbogen zwischen Arsenelektroden in Schwefelkohlenstoff überspringen, so verdampft das Arsen und geht als gelbe Modifikation in Lösung. Als Anode kann auch eine Kohle, als Kathode eine Legierung von Arsenantimon dienen. R. Kremann.

852. Gossner, B. — *„Kristallographische Untersuchung organischer Halogenverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie von Cl, Br und J."* ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 78—85, 1904.

Untersucht wurden das Chlor-, Brom- und Jodbromnitrophenol (4, 2, 1). Alle drei sind monoklin und spalten vollkommen nach (001) und (010).

Die resp. Schmelzpunkte sind 112°, 117,5°, 104,2°, die spez. Gewichte 2,111, 2,434, 2,645.

Alle die wichtigsten physikalischen Eigenschaften zeigen einen regelmässigen Gang von der Cl- zur J-Verbindung, eine Ausnahme bildet nur der Schmelzpunkt.

Es sollen noch die weiteren Isomere dieser Reihe untersucht werden.

d'Ans.

853. Davis, B. and **Edwards,** C. W. — *„Chemical Combination of Oxygen and Hydrogen under action of Radium Rays."* Journ. Soc. Chem. Ind., XXIV, 31. May 1905, p. 266—267.

This is a preliminary account of experiments on the synthetic action of radium radiations; their dissociative action has been previously observed. The mixed gases were contained in both of two small bulbs connected by a capillary in which a drop of mercury acted as speed-indicator of the action. In one of the bulbs was placed some radium bromide and two electrodes for measuring the ionisation in the usual manner by means of a saturation current. In the experiment quoted 36×10^{-7} c. c. of gas disappeared per second, and 2,2 electrostatic units of electricity per second were set free by the radium. Taking the charge on an ion as 3×10^{-10} units, and the number of molecules of gas per c. c. as 4×10^{19}, it is easily shown that for each physical ion produced in the gas by the radium there were 13,100 molecules of water formed; this increases with temperature. The experiments are being continued. F. S. Spiers.

854. Giolitti, F. — *„Sulla basicità normale dei perjodati alcalini."* (Über die normale Basizität der Alkaliperjodate.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, p. 217—220, 1905.

Die Ansichten von Rosenheim und Liebknecht (Lieb. Ann., 308, p. 40, 1899), welche aus ihren Erfahrungen bei den Silbersalzen sich für die Pentabasizität der Überjodsäure erklärt hatten, fand Verf. bereits früher (Gazz. chim. ital., XXXII, II, p. 340, 1902) bei den Bleisalzen nicht bestätigt, die eher für die Tribasizität der Säure sprachen. Um die strittige, auf rein chemischem Wege nicht lösbare Frage zu entscheiden, benutzte Verf. die elektrometrische Methode von Böttger (ZS. f. physik. Chem., 24, p. 253, 1897). Es zeigte sich zuerst beim Zusatz von 1 Mol. darauf bei 2 Mol. NaOH ein starkes Ansteigen der elektromotorischen Kräfte.

Dem Neutralisationspunkt I entspricht die Neutralität gegen Helianthin, mit den sich HJO_4 genau als einbasische Säure titrieren lässt. Nach diesen Versuchen ist die Perjodsäure als zweibasische Säure anzusprechen, wofür auch die kalorimetrischen Messungen von Thomsen (Chem. Ber., 6, p. 2, 1873) und die Leitfähigkeitsbestimmungen von Miolati und Mascetti (Gazz. chim. ital., XXXI, p. 93, 1901) sprechen.

Bei Annahme des Trihydrats der Überjodsäure in der wässerigen Lösung verläuft die Neutralisation der Überjodsäure in folgender Weise:

$$\text{I} \quad JO_5''' + H \cdot OH' = HJO_5'' + OH'$$

$$\text{II} \quad HJO_5'' + H \cdot OH' = H_2JO_5' + OH'$$

(Leipzig, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) H. Grossmann.

855. **Pawlow**, W. E. und **Gerasimow**, D. G. — „*Ob opredjelenii iodometričeskim putjem stepeni gidrolititscheskago razloženija.*" (Über die jodometrische Bestimmung des Grades der Hydrolyse.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., **36**, p. 566—572, 1904.

Anbetracht dessen, dass im Protokoll der russ. phys.-chem. Ges. vom 4. III. 1904 eine Notiz von Seliwanow und Piščimuki erschienen ist unter dem Titel: „Über ein Reagens auf Säuren", welche ein Gebiet berührt, in welchem wir schon lange arbeiten, sind wir genötigt, schon jetzt unsere noch unfertige Arbeit zu veröffentlichen.

Die Bestimmung des Grades der Hydrolyse der Salze beruht auf der bekannten Reaktion:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HR = 3\,J_2 + 3\,H_2O + 6\,KR;$$

ihre Anwendbarkeit wird beschränkt:

1. durch die Bildung unlöslicher Jodide und jodsaurer Salze;
2. durch einen Zerfall der Jodverbindungen von höherer Oxydationsstufe unter Abscheidung von Jod;
3. durch die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen dem jodsauren Salz und Jod, z. B. nach
$$5\,AgJO_3 + 3\,J_2 + 3\,H_2O = 6\,HJO_3 + 5\,AgJ;$$
4. durch Bildung von Doppeljodiden (ev. komplexen Verbindungen);
5. durch den Umstand, dass wir beim Studium einer Reaktion, wie z. B.:
$$2\,MX_3 + 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O = 2\,M(OH)_3 + 3\,J_2 + 6\,KX$$
mit einem Zerfall dreier Salze zu tun haben, und zwar: von MX_3, MJ_3 und MJO_3: dabei bleibt der Verteilungskoeffizient unbekannt, ein Umstand, dessen Wirkung durch Einführung bedeutender Massen des neutralen Salzes MX vermindert werden kann.

Die Resultate der Untersuchung, welche in der Originalarbeit in einer Tabelle zusammengestellt sind, sind für die verschiedenen Salze unter völlig gleichen Bedingungen erhalten worden: alle Salze wurden in $^1/_{10}$ norm. Lösung angewandt (das Gesamtvolum betrug 100 cc); die Lösungen der Salze der zu untersuchenden Metalle wie auch $(KJ + KJO_3)$ wurden auf 0^0 abgekühlt und blieben bei dieser Temperatur auch nach der Mischung während 2 Stunden und 15 Minuten, unter ständigem Rühren. Dann wurde das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ titriert. Vorläufig wurden nur einige Salze der Metalle der II., III., IV. und VI. Gruppe des periodischen Systems untersucht: Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Be, U. La, Al, Ce, Cr, Lr, Th, Fe.

Die Sulfate des Mg, Zn, Cd, Mn, Ni, Co scheiden unter diesen Bedingungen überhaupt kein Jod — oder nur in Spuren — ab; $FeSO_4$ liefert erst gegen das Ende der Reaktionsperiode ca. 0,8 % Jod, was durch eine langsame Oxydation des FeX_2 zu FeX_3 — auf Kosten des KJO_3 — erklärt wird. $MgCl_2$ lieferte 0,1 % J; diese Menge wird bei 100^0 nicht vergrössert; hingegen zeigt $ZnCl_2$ unter denselben Bedingungen eine Vergrösserung bis 7,4 %. Be nähert sich in bezug auf die Fähigkeit, Jod auszuscheiden, dem Al. Die Stellung von La und von Ce in den paarigen Reihen des periodischen Systems findet seinen Ausdruck darin, dass die Salze vom Typus MX_3 sich in bezug auf den geringen Grad der Hydrolyse fast gar nicht von den Salzen MX_2 unterscheiden; für $La(NO_3)_3$ vergrössert sich etwas die ausgeschiedene Jodmenge beim Kochen. Chromoxyd ist nach unseren Versuchen in bezug auf seine basischen Eigenschaften bedeutend energischer als Aluminiumoxyd. Das grösste Interesse beanspruchen

die Angaben über den Zerfall der Salze von Al und von Be in Abhängigkeit von den Mengen KJ, KCl und K_2SO_4; so bewirkt ein Überschuss von K_2SO_4 eine Verlangsamung, ein Überschuss an KJ und KCl eine Beschleunigung (für beide Salze in ungleichem Masse).

Unsere wenigen Versuche bringen uns unwillkürlich zu der Vorstellung, dass bei der Aufstellung der Reihenfolge der Säuren nach ihrer Energie die individuellen Eigenschaften der Basen mit in Betracht zu ziehen sind.

Moskau, Technische Schule, Analyt. Lab.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

856. Piñerúa Álvarez, Eugenio. — *„Nuevo reactivo general cromático de los polifenoles, de sus isómeros y de los compuestos orgánicos con funciones múltiples, además de la fenólica repetida."* (Ein neues, allgemeines Farbenreagens auf die mehrwertigen Phenole, ihre Isomeren und die organischen Verbindungen, welche ausser mehreren Phenol- noch andere funktionelle Gruppen enthalten.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 247—249, Madrid, 1904.

Die vorliegende Abhandlung stellt die Fortsetzung derjenigen dar, über die im Physikal.-chem. Centralbl., Bd. II, Ref. No. 788 referiert worden ist.

Formel des Phenols	Farbe des Alkohols vor Hinzufügung des Wassers	Farbe des Alkohols nach Hinzufügung des Wassers
$C_6H_3\langle$ OH (1), OH (2), OH (4)	Rotviolett; nach 4—5 Minuten wird das Superoxyd schwarz, während die Flüssigkeit sich entfärbt, sich verdickt und grau wird	Gelb
$C_6H_3\langle$ CH_3 (1), OH (3), OH (5)	Intensiv rosa	Die rötliche Farbe bleibt
$C_6H_3\langle$ CH_3 (1), OH (3), OH (4)	Violettblau, welches in Rot übergeht; am Rande grünlichgelb	Rötlichgrau mit gelben Rändern
$(CH_3)_2$ (4) $\rangle CH-C_6H_2\langle$ CH_3 (1), OH (2), OH (3)	Intensiv orangefarbig	Weinrot, welches sich langsam entfärbt

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Werner Mecklenburg.

857. Rodríguez Carracido, José. — *„La reacción coloreada del sulfocianato potásico."* (Die Farbenreaktion des Rhodankaliums.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 370—371, Madrid, 1904.

Der Verf. macht auf Grund seiner, im Mai 1904 der Soc. esp. de fís. y quím. vorgetragenen Auffassung über die Ursache der Rotfärbung der

Rhodanide mit Ferriverbindungen (vgl. Ref. No. 496 in Bd. II dieser Zeitschrift) einen Prioritätsanspruch gegen die Publikation von Tarugi (Sulla pretesa esistenza del sulfocianuro di ferro e sulla probabile costituzione della emoglobine del sangue) in der Gazz. chim. ital., Heft vom 4. XI. 04, geltend.

Werner Mecklenburg.

858. Piñerúa Álvarez, Eugenio. — *„Sobre un nuevo compuesto iodurado osmioso cuya producción sirve para investigar y valorar exiguas cantidades (millonésimas de gramo) de osmio en combinación soluble."* (Über eine neue Jodosmiumverbindung, die zur qualitativen und quantitativen Bestimmung geringer Osmiummengen [Milligramme] in Lösungen dient.) Rev. de la R. Acad. de Cienc., t. I, p. 454—460 und An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. II, p. 330—335, Madrid, 1904.

Zu einem cm^3 einer verdünnten ätherischen Jodlösung füge man ein wenig einer Spuren von OsO_4 enthaltenden Lösung, schüttele um, füge Schwefelwasserstoffwasser im geringen Überschuss hinzu, und sofort färbt sich der Äther infolge der Bildung von OsJ_4H_2 schön smaragdgrün. Die Reaktion ist ausserordentlich empfindlich und eignet sich auch für die quantitative Bestimmung sehr geringer Osmiummengen auf kolorimetrischem Wege.

Werner Mecklenburg.

859. Fraenckel, Paul. — *„Über den Einfluss der Erdalkalien auf die Reaktion tierischer Säfte."* ZS. f. exp. Pathol. u. Therapie, Bd. I, p. 439—446, 1905.

Erdalkalisalz bringt — wie schon früher beobachtet wurde — in tierischen Säften eine Säuerung hervor. Der Verf. stellte mittelst der Gaskettenmethode fest, dass diese Säuerung nicht nur durch die vorhandenen Salze (Phosphate), sondern auch durch das Eiweiss entsteht. In einer salzfreien Hühneralbuminlösung bewirkt $CaCl_2$-Zusatz durch Reaktion mit dem Eiweiss eine Abnahme der E. M. K., die einer deutlichen Säuerung entspricht.

II. Med. Klinik d. Charitée. H. Aron.

Varia.

860. Rinne, F. — *„Plastische Umformung von Steinsalz und Sylvin unter allseitigem Druck."* Neues Jahrb. f. Min., 1, p. 114—122, Taf. 12, 1904.

Steinsalz und Sylvin, in Alaun eingebettet und einem Druck von etwa 2000 kg/qcm ausgesetzt, erwiesen sich als vollkommen plastisch. Spec. Gew. und Durchsichtigkeit bleiben erhalten, eine Doppelbrechung war nicht nachweisbar.

d'Ans.

861. Rakusin, M. A. — *„K woprosu o sintesje nefti i jeja proischoshdenii."* (Zur Frage der Synthese und Entstehung der Naphtha.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 37, p. 79—83, 1905.

862. Rakusin, M. A. — *„Optitscheskoje izsljedowanie nefti i produktow jeja peregonki. II."* (Die optische Untersuchung der Naphtha und ihrer Destillationsprodukte. II. Mitteilung.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 37, p. 85—91, 1905.

Die optische Untersuchung der Naphtha ist nicht nur an und für sich als Mittel zur Beurteilung der Frage über den Ursprung derselben von Interesse, ferner zur Ergründung der Konstitution der Naphthene und des

Baues der Naphtha als Flüssigkeit (als „Lösung"), sondern auch als Mittel zur Unterscheidung der Mineralöle von den Fetten und Ölen des Tier- und Pflanzenreichs. Letztere sind von Bischof und Peter zum Teil untersucht worden, während mit der Untersuchung der tierischen Fette ich in Kürze fertig werde. Vorläufig sind nur bedeutende Linksdrehungen der Lebertrane auffallend, während für die Pflanzenöle die zwei erwähnten Forscher bemerkten, dass die meisten Pflanzenöle schwach linksdrehend sind, mit Ausnahme*) von Crotonöl (+ 14,5 ° saccharim.), Rizinusöl (+ 8 °) und Sesamöl (+ 2,4 °).

Die Aktivität der kaukasischen Mineralöle ist äusserst beständig und lassen sich dieselben selbst beim Kochen über freier Flamme nicht racemisieren.

Verdünnte Lösungen von Rohnaphtha in C_6H_6 (ca. $^1/_2$ $^0/_0$) sind für den polarisierten Lichtstrahl undurchsichtig, während gut raffinierte Mineralöle, ja sogar das orangerote Maschinenöl (spez. Gewicht = 0,9052, 15 ° C.) bei einer Rohrlänge von 200 mm ein deutliches Gesichtsfeld zeigen. Man überzeugt sich deutlich von der optischen Inhomogenität der Rohnaphtha als Lösung; es muss die Anwesenheit undurchsichtiger, ultramikroskopischer Kohlenstoffpartikelchen angenommen werden, die vielleicht mit Hilfe des Ultramikroskops von Zsigmondy und Siedentopf zu erkennen sind. Wird aber auch dieses Instrument versagen, dann bleibt der polarisierte Strahl als einziges sicheres Mittel für den erwähnten Zweck.

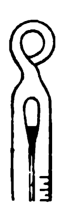
Schlecht raffinierte Produkte geben ein unklares Gesichtsfeld; mithin ist die optische Untersuchungsmethode (Polarisation) zugleich eine kolorimetrische, und zwar viel sicherer als die mit den gewöhnlichen Kolorimetern von Stammer, Wilson u. a. Autoreferat.

863. **Beckmann**, Ernst. — „*Modifikation des Thermometers für die Bestimmung von Molekulargewichten und kleinen Temperaturdifferenzen.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 329—343, 1905.

Das vom Verf. im Jahre 1888 konstruierte, jetzige sogenannte Beckmann-Thermometer ist charakterisiert durch Fortführen der Kapillare in ein schleifenförmiges Reservegefäss (I) und hat den Zweck, durch Variieren des Quecksilbergehaltes im Hauptgefäss mit einer kleinen Skala in dem ganzen Temperaturbereich des Quecksilberthermometers kleine Temperaturdifferenzen zu bestimmen.



I.
Reservegefäss in Schleifenform nach Beckmann. 1888.



II.
Differentialthermometer nach Walferdin. 1841.

*) Diese Daten sind von mir korrigiert und scheinen für verschiedene Ölsorten fast konstant zu sein. Die literarischen Daten beruhen wahrscheinlich auf Irrtümern. Rizinusöl nach Walden ∢ + 8.65 ° oder + 8 ° Winkelteilungen.

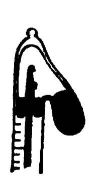
Zu gleichem Zweck hatte 1841 Walferdin das Reservegefäss (II) angegeben. Als Vorläufer können auch Ueberlaufthermometer von Cavendish (1757, III), Magnus (1831), Walferdin (1836, IV) angesehen werden.

Unter Mitwirkung einiger bekannter Firmen ist das Thermometer vielfach modifiziert worden. Von den Abänderungen sollen hier nur einige erwähnt werden:

Eine Erweiterung in der Endkapillare (V) (Firma C. Richter, Berlin)



III.
Differentialthermometer nach Cavendish. 1757.



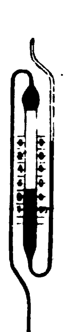
IV.
Maximumthermometer nach Walferdin. 1836.



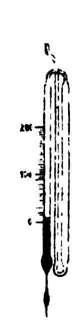
V.
Endkapillare mit Erweiterung.

hat den Zweck, ein Abfallen des auf dem Boden befindlichen Quecksilbers beim Umkehren des Thermometers zu verhüten. Gasige Verunreinigungen, welche das Füllen einer engen Endkapillare mit Quecksilber zu verhindern vermögen, kann man in die Erweiterung übertreiben und dadurch wirkungslos machen.

Die Temperatureinstellung wird sehr erleichtert durch eine hinter dem Reservegefäss angebrachte Milchglas-Hilfsskala (VI) (Firma Dr. Siebert und Kühn, Kassel). Sie gestattet, genau bestimmte Mengen Quecksilber abzutrennen und dadurch sofort das Metall bei jeder abgelesenen Temperatur in der Skala zum Einspielen zu bringen.



VI
Reservegefäss mit Hilfsskala auf Milchglas.



VII.
Erweiterung mit Hilfsteilung vor dem Reservegefäss.



VIII.
Evakuiertes Thermometer mit Kapillare im Reservegefäss.

Eine Erweiterung der Kapillare vor dem Reservegefäss (VII) (Firma F. O. R. Götze, Leipzig) kann beim Arbeiten unterhalb Zimmertemperatur angenehm erscheinen, weil dadurch vermieden wird, dass beim Aufbewahren

des Thermometers das Metall in das Reservegefäss übertritt. Bei solcher Einrichtung lässt sich die Hilfsskala vor dem Reservegefäss anbringen.

Weiterhin ist mit Erfolg versucht worden, ein Überlaufthermometer dadurch in ein Differentialthermometer zu verwandeln, dass nach Figur VIII die Hauptkapillare von unten in das Reservegefäss eingeführt und bis an das obere Ende desselben verlängert wurde (Firma F. O. R. Götze, Leipzig). Die Hilfsskala lässt sich natürlich auch bei dieser Modifikation verwenden.

Um das Quecksilber-Hauptgefäss an seinem oberen Teil vor einer abkühlenden Wirkung der atmosphärischen Luft zu schützen, welche besonders bei Siedeversuchen durch den Thermometerhals freien Zutritt hat, ist entweder über dem Quecksilbergefäss ein massives Glasstück eingeschmolzen oder ein Luftwechsel in dem Thermometerhals durch Asbeststopfen eingeschränkt worden. Letzteres erwies sich dann nötig, wenn der Thermometerhals mit einer Millimeter-Milchglasskala versehen werden musste, um die Höhe der Flüssigkeit, in welche das Thermometer eintauchte, abzulesen.

Als Glassorte hat sich die Jenaer Marke 16 III am besten bewährt.

Einzelheiten bezüglich der Form, Anwendung und Handhabung sind in der Abhandlung ausführlich mitgeteilt.

Leipzig, Lab. f. angew. Chem. Autoreferat.

864. **Nordmann,** C. — „*Enregistreur à écoulement liquide de l'ionisation atmosphérique.*“ C. R., t. 140, p. 430—432, 1905.

Modification du procédé proposé par l'auteur (C. R., t. c 38, p. 1418 et p. 1596) et consistant dans le remplacement du courant ohmique de décharge par un courant de convection.

La méthode ne comporte aucun mouvement d'horlogerie et fournit un enregistrement ininterrompu; elle exige seulement l'emploi d'un thermostat très sensible à cause des résistance très élevées (10^{12} Ohms environ) utilisées dans ce dispositif. C. Marie.

865. **Goldschmidt,** V. und **Nicol,** W. — „*Spinellgesetz beim Pyrit und über Rangordnung der Zwillingsgesetze.*“ Neues Jahrb. f. Min., 2, p. 93—113, Taf. 16—17, 1904. d'Ans.

Bücherbesprechungen.

866. **Webster,** A. G. — „*The dynamics of particles and of rigid, elastic and fluid bodies.*“ Leipzig, B. G. Teubner, 1904, XI, 588 p.

Im Teubnerschen Verlag erscheint unter dem Titel: B. G. Teubners Sammlung von Lehrbüchern auf dem Gebiet der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen, in zwangloser Folge eine längere Reihe von zusammenfassenden Werken über die wichtigsten Abschnitte der mathematischen Wissenschaften. Neben deutschen Gelehrten finden sich Engländer, Amerikaner, Franzosen usw., welche an diesem grossangelegten Unternehmen sich beteiligen.

Unter den Lehrbüchern der Dynamik nimmt das vorliegende Buch einen hohen Rang ein, denn es vereinigt Vorzüge der deutschen Lehrbücher mit denen der englischen, namentlich durch Anführung von speziellen Beispielen und durch die Anwendung der allgemein abgeleiteten Gleichungen auf spezielle Fälle. Gerade hierdurch ist das Buch von grösstem Wert für den Anfänger, um so mehr, da der Verf. es verstanden hat, aus dem grossen Gebiet der Mechanik die wichtigsten Sätze herauszusuchen und mit grosser Klarheit abzuleiten.

Der Inhalt ist folgender:

I. Allgemeine Prinzipien (Kinematik eines Punktes, Gesetze der Bewegung). Wichtige spezielle Bewegungen eines materiellen Punktes. Arbeit und Energie. Prinzip der kleinsten Wirkung. Allgemeine Bewegungsgleichungen. Schwingungen und zyklische Bewegungen.

II. Dynamik starrer Körper. (Vektorensysteme. Massenverteilung. Augenblicksbewegung. Dynamik rotierender Körper.)

III. Theorie des Potentials. Dynamik deformierbarer Körper. (Newtons Potentialfunktion. Dynamik deformierbarer Körper. Statik deformierbarer Körper. Hydrodynamik.) G. C. Schmidt.

867. **de Forcrand**, R. — *„Cours de Chimie a l'usage des étudiants du P. C. N. Tome I. Généralités. — Chimie minérale. Tome II. Chimie organique. — Chimie analytique.“* Deux volumes, Paris, Gauthier-Villars, Editeur, 1905.

Ce traité, relativement élementaire, s'addresse comme son nom l'indique aux futurs étudiants en médecine; le plan adopté lui permettra ainsi que l'indique l'auteur lui même de rendre des services auprès de tous ceux qui se préparent par exemple aux écoles d'agriculture de pharmacie ou de commerce. La méthode d'exposition très claire et le choix des faits réunis dans ces deux volumes les désignent aussi à l'attention de tous ceux qui désirent avoir des connaissances chimiques supérieures à celles données par notre enseignement secondaire mais qui ne peuvent se spécialiser complètement dans l'étude de la Chimie. C. Marie.

868. **Erdmann**, H. und **Köthner**, P. — *„Naturkonstanten in alphabetischer Anordnung.“* 192 S., Berlin, J. Springer, 1905. Preis geb. 6 Mk.

Die Verff. haben sich der grossen Mühe unterzogen, die Naturkonstanten in möglichst übersichtlicher Form zusammenzustellen und so ein Nachschlagebuch zu schaffen, welches das für den Chemiker und den Physiker, aber ebenso auch für jeden anderen Naturforscher unentbehrliche Zahlenmaterial umfasst.

Die Idee, ein solches Buch mittleren Umfanges zusammenzustellen erscheint dem Referenten eine ausserordentlich glückliche und die Anlage und Ausführung des Buches eine sehr zweckentsprechende zu sein.

Vollständigkeit in der Wiedergabe aller Naturkonstanten konnte der Lage der Sache nach natürlich nicht erreicht werden; sie ist nur bei den Analysenkonstanten angestrebt. Es dürfte aber wohl hier den Wünschen eines grossen Teils der Chemiker nicht entsprechen, dass der Berechnung der Molekulargewichte die Atomgewichte der Wasserstofftabelle zugrunde gelegt sind.

Aufgefallen ist dem Ref. auch, dass bei den termochemischen Tabellen, in denen der Aggregatzustand der Stoffe durch verschiedene Schrift gekennzeichnet ist, sich zwei der Schriftarten zu wenig von einander abheben.

Erwähnt sei noch, dass das Buch auch fünfstellige dekadische Logarithmen und Antilogarithmen mit vollständig ausgeschriebenen Proportionalteilen enthält, und dass der Preis in Hinsicht auf Umfang und Ausstattung des Buches recht mässig zu nennen ist. Rudolphi.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. Juli 1905. No. 14.

Physik.

869. Rutherford, E. — *„Der Unterschied zwischen radioaktiver und chemischer Verwandlung.“* Jahrb. d. Radioakt. und Elektron., Bd. 1, p. 103—127. 1904.

Im Anschluss an eine übersichtliche Darstellung der wichtigsten Erscheinungen der Radioaktivität des Urans, des Thors und des Radiums erörtert Verf. die von ihm und Soddy vorgeschlagene Theorie der Radioaktivität, die wohl vor allen anderen bei weitem den Vorzug verdient. Nach ihr sind die Atome der Radioelemente — die schwersten der bisher bekannten Atome — instabil und zerfallen, ein Vorgang, der von der Ausstossung des α-Teilchens begleitet wird. Da die α-Strahlen stets die erste Umwandlung begleiten, so besitzt jedes der Radioelemente eine durch chemische Prozesse nicht abtrennbare, nur aus α-Teilchen bestehende Aktivität. Der nach Ausstossung dieser übrigbleibende Rest, dessen chemische und physikalische Eigenschaften gegenüber dem Mutterelement verändert sind, ist wiederum instabil und zerfällt; und so schreitet die Umwandlung von Stufe zu Stufe mit messbarer Geschwindigkeit weiter. Bei der letzten, raschen Umwandlung wird das β-Teilchen, begleitet vom γ-Strahl, hinausgeschleudert. Beim Thor lassen sich fünf deutliche Abschnitte der Umwandlung, beim Radium sechs und beim Uran zwei unterscheiden. Jedes der Produkte zerfällt nach dem Gesetz $\frac{N_z}{N_0} = e^{-\lambda z}$, wo N_0 die Anfangszahl der vorhandenen Atome, N_z die Zahl der nicht verwandelten Atome, z die Zeit und λ die Umwandlungskonstante ist. Der Wert von λ ist von allen physikalischen oder chemischen Einwirkungen unabhängig, auch von der Temperatur. Der Charakter der Umwandlung ist daher von dem aller anderen chemischen Prozesse sehr verschieden: die Umwandlung ist begleitet von der Ausstossung geladener Teilchen, sie ist unabhängig von der Temperatur; die Energieentwickelung ist ungeheuer gross im Vergleich mit der bei chemischen Umwandlungen. Die Unabhängigkeit der Umwandlung von der Temperatur spricht dafür, dass sie im Atom und nicht im Molekül stattfindet; ebenso wird die beständige Energieaussendung aus der inneren Energie gedeckt, die innerhalb des Atoms ihren Sitz hat; sie widerspricht daher in keiner Weise dem Satz von der Erhaltung der Energie.

Das Endprodukt des Zerfalls des Emanationsatoms, oder aber wahrscheinlich das ausgestossene α-Teilchen selbst ist Helium. Letzteres entsteht daher als das Resultat von materiellen Umwandlungen ganz neuer Art, nämlich infolge des Zerfalls des chemischen Atoms und nicht des chemischen Moleküls. Rudolf Schmidt.

870. Walker, G. W. — *„On the Drift produced in Ions by Electromagnetic Disturbances, and a Theory of Radio-activity.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 414—420, 1905.

In previous Papers (Proc. Roy. Soc., 69, p. 394 and Phil. Mag., 6, p. 537, 1903) the author showed how the equations of motion of a free ion under the influence of a harmonic train of plane waves might be completely integrated if viscous effects due to radiation from the ion were

neglected. While the passage of a complete wave restores the initial velocities of the ion its position in space is altered, hence a continuance of the waves continues to move the ion in a definite manner. In the present Paper the particular case of a plane polarised disturbance propogated in a straight-line is discussed worked ont, and the conclusion arrived at is that there is drifting of both positive and negative ions either with and against the direction of propagation according to circumstances. Similar results follow for unpolarised disturbances.

If account is taken of radiation from the ion (but not otherwise), energy is abstracted from the pulses and radiated away from the ion, and the original velocities of the ion are not, in general, restored and there is still a drifting of the ions.

If a radio-active substance be regarded as the origin of electromagnetic disturbances, these may ionise the surrounding gas and there will then be an inward and outward streaming of positive and negative ions, and perhaps of molecules, to and from the substance. This explains the material character of some of the radiations without the assumption of a diminution of the radio-active body, and the theory further requires that associated with the impulses should be visible or ultra-violet light which is likewise in harmony with experience. The theory likewise offers a very simple and obvious explanation of aberration. F. S. Spiers.

871. **Giesel**, F. — „*Untersuchungen über das Emanium (Aktinium).*“ Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron., Bd. 1, p. 345—359, 1904. (Mit neuen Zusätzen versehener Abdruck a. d. Chem. Ber., Bd. 36, p. 342—346, 1903; Bd. 37, p. 1696—1699 u. 3963—3966, 1904.)

Verf. hat aus den Cererden der Pechblende einen Emanationskörper abgeschieden, dessen wesentliche Verunreinigung Lanthan neben geringen Spuren von Cer war, wie die Untersuchung des Funkenspektrums ergab. Charakterisiert ist die Substanz durch ihre eigenartige Emanation; diese zeigt eine auffallend starke und schnelle induzierende Wirkung; sie kann durch einen Luftstrom fortgeführt werden und entlädt das Elektroskop momentan. Im elektrischen Felde erfährt die Emanation eine Beschleunigung in Richtung von der positiven zur negativen Elektrode und geht in eine Strahlung über; sie selbst muss positive Ladung besitzen. Bemerkenswert ist, dass sich die Emanation des Emaniums weder durch Erhitzen noch durch Lösen austreiben lässt. Verf. vermutet daher die Neubildung einer festen, nicht flüchtigen Substanz. Versuche, diese abzutrennen, ergaben einen stark aktiven Rückstand, jedoch in so geringer Menge, dass an eine chemische Prüfung nicht zu denken war; die Versuche sollen daher mit grösseren Substanzmengen wiederholt werden.

Die Frage, ob sein Emanium mit dem Thoraktinium von Debierne identisch ist, lässt Verf. noch offen, da sich Unterschiede in der Schnelligkeit des Abklingens der durch sie induzierten Aktivität ergeben haben; auch sind die 3 Linien, welche das Phosphoreszenzlicht des Emaniums im Spektroskop zeigt, bei den Aktiniumpräparaten noch nicht gefunden worden. Rudolf Schmidt.

872. **Voller**, A. — „*Versuche über die zeitliche Abnahme der Radioaktivität und über die Lebensdauer geringer Radiummengen im Zustande sehr feiner Verteilung.*“ Physik. ZS., 5, p. 781—788, 1904.

Der Verf. hat versucht, durch zeitlich ausgedehnte Beobachtungen die Frage nach der Dauer und der zeitlichen Abnahme der Strahlungsenergie

des Radiums, wenn dasselbe in sehr geringen Mengen und sehr feiner Verteilung angewendet wird, zu beantworten. Zu diesem Zwecke wurden eine Reihe von Radiumbromidlösungen in verschiedener Konzentration auf Glasplatten über einer bestimmten Flächengrösse aufgetragen und zum Eintrocknen gebracht. Die so erhaltenen Präparate wurden einzeln geeignet aufbewahrt, um gegenseitige Beeinflussung derselben zu verhindern, und ihre Strahlungsenergie so oft als möglich dadurch gemessen, dass die von ihnen in konstantem Abstand von 10 cm vom Ende des Zylinderkondensators eines Elster und Geitelschen Elektrometers hervorgerufene Leitfähigkeit der Luft als Mass genommen wurde. Die erhaltenen Resultate welche wohl nur für die bestimmte Versuchsanordnung als bindend betrachtet werden können, sind kurz die folgenden: Im allgemeinen zeigte sich in den ersten Tagen nach Herstellung der Platten zunächst ein Anwachsen ihrer Wirksamkeit bis zu einem Maximum, dessen Höhe zwar zunimmt mit der Menge strahlenden Radiums aber doch viel langsamer als diese. Nach Erreichen des Maximalwerts nahm die Wirksamkeit allmählich ab und erreichte bei allen Platten von 10^{-9} bis 10^{-4} mgr Radium (ausgebreitet auf 1,2 qcm Fläche) nach einer mit der aufgebrachten Menge zunehmenden Zeitdauer ihr Ende. Für die grössten Verdünnungen von 10^{-9} mgr betrug die Lebensdauer 15 Tage, sie nahm mit 10^{-7} mgr nur bis 17 Tage zu, wuchs dann mit steigender Konzentration rascher und rascher, so dass 10^{-4} mgr Radium erst nach 126 Tagen unwirksam waren. Gleichzeitig mit der Erhöhung der Lebensdauer liess sich eine Steigerung der Strahlungsintensität beobachten.

Soweit die Resultate mitgeteilt sind, beziehen sie sich auf eine wirksame Flächengrösse von 1,2 qcm. Da die Frage, ob eine gegebene Menge Radium eine ähnliche Stärke und Dauer der Aktivität besitzt, je nachdem sie auf einer kleineren Fläche in stärkerer Schicht oder auf einer grösseren Fläche in schwächerer Schicht verteilt ist, nicht ohne weiteres zu erledigen ist, hat der Verf. auch Versuche mit 12 qcm wirksamen Flächen begonnen, die indes noch zu keinem Abschluss gekommen sind.

Dass die beschriebene Methode nicht endgültig genau die wahren Verhältnisse anzugeben geeignet ist, folgt auch aus Beobachtungen, welche ergaben, dass die gewählten Präparate noch schwache Wirkungen auf den Zinkblendeschirm oder die photographische Platte ausübten, wenn mit Hilfe des Elektometers keine Wirksamkeit mehr nachweisbar war. Die Untersuchungen werden deshalb fortgesetzt. A. Becker.

873. **Wien**, W. — *„Über die Theorie der Röntgenstrahlen."* Jahrb. d. Radioakt. u. Electron., Bd. 1, p. 215—220, 1904.

Die zuerst von Wiechert ausgesprochene Theorie, dass die Röntgenstrahlen aus elektromagnetischen Störungen bestehen, die durch plötzliche Hemmung geladener Teilchen erregt werden, wird den vorliegenden Beobachtungen am meisten gerecht. Für die Berechnung der ausgestrahlten Energie ist die Art der Verzögerung des Elektrons von Einfluss. Verf. berechnet die Ausstrahlung unter der Voraussetzung, dass der Weg des Elektrons eine durch die Funktion $\frac{2\,l}{\pi}$ arctgnt ausgedrückte Änderung erfährt, dass also auf der Strecke l zuerst eine grössere, dann eine allmählich kleiner werdende Verzögerung eintritt, und ferner unter der Voraussetzung gleichmässiger Verzögerung: die so berechneten Ausstrahlungen verhalten sich wie $\frac{\pi^2}{8} : 1$. Aus der Messung der Energie der Röntgen-

strahlen könnte man einen Schluss auf l, der Strecke, auf welcher die Verzögerung vor sich geht, ziehen. Diese ist aber der Beobachtung ganz unzugänglich; dagegen besteht zwischen ihr und der „Impulsbreite" bei gleichförmiger Verzögerung die Beziehung $b = \frac{2lc}{v}$, so dass sich b, eine der Beobachtung zugängliche Grösse, aus der Bestimmung der Energie berechnen liesse. Die Annahme einer einfachen Verminderung der Geschwindigkeit des Elektrons ist aber unzutreffend, wie Verf. zeigt. Die bisherigen Beobachtungen reichen daher bei weitem nicht aus, um eine genaue Theorie der Röntgenstrahlen zu ermöglichen. Rudolf Schmidt.

874. **Massoulier**, P. — *„Contribution à l'étude de l'ionisation dans les flammes."* C. R., t. 140, p. 647—649, 1905.

Les expériences montrent que l'ionisation dans les flammes dépend non seulement de la température mais aussi des réactions qui s'y produisent.

L'ionisation dans les flammes est extrêmement intense et d'après les valeurs obtenues l'auteur calcule qu'un centimètre cube renferme au moins 10^{10} ions de chaque signe. C. Marie.

875. **Gray**, A. W. — *„Über die Ozonisierung des Sauerstoffs in dem Siemensschen Ozongenerator."* Ann. d. Phys. [4], 15, p. 606—614. 1904.

In Ergänzung einer früheren Mitteilung (Ann. d. Phys. [4], 13, p. 490) werden zunächst einige Verbesserungen angegeben, welche manche bei der vorläufigen Versuchsanordnung unvermeidliche Fehlerquellen zu eliminieren gestatten. Die Gefahr, dass bei unvollkommener Isolierung der begrenzenden Glasoberflächen ein Teil des Leitungsstromes nicht durch das Gas, sondern längs der Glasoberfläche fliesst, wurde durch eine veränderte Konstruktion der Ozonröhre vermieden. Auch die Art der Strommessung wurde entsprechend modifiziert. Die Versuche wurden an mit Sauerstoff oder Luft gefüllter Röhre ausgeführt, wobei unter Umständen ein Widerstand von 42 Megohm in die Erdleitung der Ozonröhre eingeschaltet wurde. Die Untersuchung der Abhängigkeit der scheinbaren Kapazität der Röhre von dem angelegten Potential ergab ein steiles Ansteigen der Kapazität, sobald die Leitung durch das Gas beginnt. Bei Einschaltung des genannten Widerstandes ist die Kapazitätsvermehrung weniger erheblich. Die pro Coulomb Leitungsstrom erhaltene Ozonmenge wächst deutlich mit wachsendem Potential. Nach Warburg ist die Ozonmenge pro Coulomb von der Potentialdifferenz unabhängig, sofern die Stromstärke konstant erhalten wird, wächst aber mit zunehmender Stromstärke. Die Versuche des Verf. ergaben, dass die Ozonmenge pro Coulomb dem Integralwert des Leitungsstromes proportional ist. E. Abel.

876. **Koch**, K. R. — *„Über Beobachtungen, welche eine zeitliche Änderung der Grösse der Schwerkraft wahrscheinlich machen."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 15, p. 146—156, 1904.

Verf. findet, dass zwei in Karlsruhe angestellte Messungsreihen von „g" aus den Jahren 1900 und 1904 mit verschiedenen Pendeln ausgeführt um einen Betrag von einander abweichen, der gleich dem 3—5fachen des mittleren Fehlers der Einzelreihe ist. Die Reihe 1904 wurde in einem anderen Raume ausgeführt. Nach eingehender Diskussion der möglichen Fehler glaubt der Verf. aus der Abweichung schliessen zu müssen, dass eine zeitliche Änderung der Schwerkraft vorliegt. W. Kösters.

877. **Dieterici,** C. — *„Über die Energie des Wassers und seines Dampfes bei hohen Temperaturen."* Physik. ZS., 5, p. 660—662, 1904.

Der Verf. hat die spezifische Wärme des Wassers bei hohen Temperaturen bis 300 ° C. dadurch bestimmt, dass er eine abgewogene Quantität Wasser in ein evakuiertes Quarzrohr einschmolz, auf eine bekannte hohe Temperatur erhitzte und dann in ein Bunsensches Eiskalorimeter brachte. Es ergibt sich, ähnlich wie früher schon für CO_2 und Isopentan gefunden wurde, dass die spezifische Wärme des Wassers mit steigender Temperatur beträchtlich zunimmt, um so stärker, je höher die Temperatur wächst. Da im Falle des Versuchs äussere Arbeit nicht geleistet wurde, war alle beobachtete Wärme auf Energieänderung verwendet; die Resultate ergeben sonach direkt ein Mass für diese Energieänderung. A. Becker.

878. **Sabat,** Bronislas. — *„Action du bromure de radium sur la résistance électrique des métaux."* C. R., t. 140, p. 644—646, 1905.

1. On constate que le bromure de radium placé a proximité de fils de métaux tels que le bismuth, le fer, l'acier, le cuivre, le platine, le laiton, le maillechort augmente leur résistance électrique.
2. L'augmentation se produit avant que la température des métaux ait été élevée d'une façon perceptible par la chaleur émise par le radium. La résistance croît jusqu'à un maximum puis revient à sa valeur primitive au bout d'un certain temps quand on a enlevé le radium.
3. L'augmentation de résistance peut être plus grande que celle qui pourrait être produite par l'augmentation seule de température.
4. Les faits précédents semblent indiquer que les métaux absorbant les rayons Becquerel et principalement les rayons β, transforment une partie de l'énergie de ce rayonnement en énergie calorifique qui élevant la température des métaux augmente leur résistance éléctrique. C. Marie.

879. **Walter,** B. — *„Über die Erzeugung sehr hoher Spannungen durch Wechselstrom."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 15, p. 407—411, 1904.

Verf. transformiert gewöhnlichen Wechselstrom von 50 Perioden in einem Induktor von hoher sekundärer Windungszahl (180 000) mit geschlossenem Eisenkern. Er erhält so z. B. mit 85 Volt und 22,5 Amp. Primärstrom einen Funkenstrom von 50 cm Länge. Für Zwecke, welche gleichgerichteten Strom erfordern, wird eine asymmetrische Funkenstrecke parallel geschaltet, durch welche die eine Phase des hochgespannten Wechselstroms ihren Weg nimmt. Zur Verhinderung des Geräusches und der Ozonisierung befindet sich noch ein Wasserwiderstand in Reihe mit der Funkenstrecke. W. Kösters.

Stöchiometrie.

880. **Leduc,** A. — *„Sur les poids atomiques de l'hydrogène et de l'azote et la précision atteinte dans leur détermination."* C. R., t. 140, p. 717 à 718, 1905.

L'auteur montre que le résultat obtenu par Guye (C. R., t. 138, p. 1034 et 1213) pour l'hydrogène

$$H = 1{,}00765$$

est d'accord avec ses propres déterminations.

Il estime que la précision réelle des mesures ne dépasse pas le dix-millième et que les corrections atteignant la cinquième décimale sont illusoires.

Pour l'azote la valeur

$$N = 14{,}005$$

(C. R., t. 125, p. 299) est d'accord avec celles obtenues par Guye et ses collaborateurs (C. R., t. 138, p. 1494, t. 139, p. 49 et p. 679).

C. Marie.

881. Rudorf, G. — *„Über Spektralregelmässigkeiten und das Atomgewicht des Radiums."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 100—110, 1905.

Die Kayser und Rungesche Beziehung $\frac{100\ d}{A^2} =$ konst. (d die Schwingungsdifferenz der Linienpaare der Serien, A das Atomgewicht des Elementes), die innerhalb der verschiedenen Gruppen des Mendelejewschen Systems ihre Gültigkeit haben soll, führt ebenso wenig zu konstanten Werten, wie die abgeänderte Formel von Runge und Precht $\frac{100\ d}{A^n} =$ konst., wo n keine ganze Zahl bedeutet, sondern kleiner oder grösser als 2 ist. Die Formel:

$$\log A = a + b \log d$$

ist daher nicht ganz genau gültig, und kann demzufolge eine weitere Extrapolation zu falschen Werten bei der Ableitung des Atomgewichtes einzelner Elemente aus anderen derselben Gruppe führen.

So fanden Runge und Precht extrapolatorisch das Atomgewicht des Radiums zu 258, während Frau Curie es experimentell zu 225 bestimmte.

Verschiedene Überlegungen, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei, machen es wahrscheinlich, dass man vorläufig das Atomgewicht des Radiums zu 225 annehmen muss, und die Logarithmen der Atomgewichte mit denen der Schwingungsdifferenz nicht geradlinig zusammenhängen.

Zwischen den Werten $\frac{100\ d}{A^2}$ und A findet der Verf. gewisse graphische Regelmässigkeiten, aus denen die Werte von d für andere Elemente erschlossen werden können.

Die Paare im Lithiumspektrum sind bisher noch nicht aufgefunden worden.

R. Kremann.

882. Leduc, A. — *„Sur quelques densités de gaz et la précision qu'elles comportent."* C. R., t. 140, p. 642—644, 1905.

L'auteur rapproche ses résultats des mesures de même nature effectuées récemment et montre qu'ils sont en concordance parfaite avec celles ci. Les gaz considérés sont le protoxyde d'azote, l'anhydride sulfureux, le chlore et le méthane.

C. Marie.

883. Rayleigh, Lord. — *„On the Compressibility of Gases between One Atmosphere and Half an Atmosphere of Pressure."* Proc. Roy. Soc., 74, p. 446, 1905.

The full memoir, of which this note is merely an abstract, contains a detailed account of observations previously published in a preliminary notice. In addition results are now given for air, carbonic anhydride, and nitrous oxide.

F. S. Spiers.

884. **Feliciani**, C. — „*Sul comportamento della conduttività termica dei vapori di pentachlorura di fosforo.*“ (Über das Verhalten der Wärmeleitung von Phosphorpentachloriddampf.) Accad. dei Lincei Rend., (5) 14, 371—377, 1905.

Verf. hat früher beim Stickstoffperoxyd N_2O_4 auf den Zusammenhang zwischen absoluter Wärmeleitfähigkeit und Dissoziation aufmerksam gemacht (N. Limento, (5), Bd. VII, 1904) und gibt in der vorliegenden Mitteilung ausführliche experimentelle Belege über diese Bezeichnungen bei PCl_5-Gas zwischen 145 und 300°, einmal bei atmosphärischem Druck und bei 100 mm Hg. Die Wärmeleitfähigkeit zeigt einen unregelmässigen Verlauf. Auf ein Maximum bei 230° folgt ein Minimum bei 250°, dann wieder ein Maximum, worauf der Wärmeleitungskoeffizient bei hoher Temperatur und Ansteigen der Dissoziation stark abnimmt. Einen ganz analogen Verlauf zeigt die Kurve der Dissoziation, woraus der Parallelismus beider Grössen hervorgeht.

Diese Beobachtungen stehen in vollkommener Übereinstimmung mit der kinetischen Gastheorie. H. Grossmann.

885. **Copaux**, H. — „*Propriétés physiques comparatives du cobalt et du nickel purs.*“ C. R., t. 140, p. 657—659, 1905.

	Cobalt	Nickel	Unités
Densité à 15° . .	8,8	8,8	Eau à 4° = 1
Dureté	5.5	3.5	Echelle de Mohr
Point de fusion . .	1530°	1470°	
Chaleur spécifique de 20° à 100° . .	0,104	0,108	Eau à 15° = 1
Résistivité électrique à 0°	5,5	6,4	microhms. cm
Coefficient de température de 0° à 20°	0,0055	0,0061	
Charge de rupture .	50	42	kg par mm²

C. Marie.

886. **Souza-Brandão**, V. de. — „*Über eine Dispersionsformel der Doppelbrechung im Quarz und deren Verwendung beim Babinetschen Kompensator.*“ Centralbl. f. Min., p. 23—29, 1905.

Der Verf. findet, dass die Formel

$$(\varepsilon - \omega) = a + b \cdot \lambda^{-1}$$

$$[a = 8{,}324 \cdot 10^{-3} \quad b = 0{,}4867 \cdot 10^{-6}]$$

recht gut übereinstimmende Werte zwischen Theorie und den experimentell gefundenen gibt.

Die betr. Zahlen sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Dieser Formel dürfte allgemeinere Gültigkeit zukommen, da sie auch für den isländischen Spat (mit den Konstanten $a = 0{,}1472$, $b = 0{,}0147 \cdot 10^{-3}$) recht gute Werte ergibt. D'Ans.

887. **Grossmann**, Hermann. — „*Über die Einwirkung anorganischer Verbindungen auf optisch-aktive mehrwertige Alkohole und Oxysäuren. (Vorläufige Mitteilung.)*“ Chem. Ber., 38, p. 1711—1719, 1905.

Die Drehungssteigerung, welche anorganische Verbindungen in vielen Fällen hervorrufen, ist der Richtung nach meist gleich derjenigen der reinen aktiven organischen Verbindung. Auf Zusatz von alkalischer Bleilösung trat in vielen Fällen Umkehr der Drehungsrichtung ein.

Dies wurde beobachtet bei folgenden Körpern: Mannit, Rhamnose, Arabinose, Mannose, Galaktose, Fruktose, Invertzucker, Milchzucker, Maltose, Isosacharin, Weinsäure, Zuckersäure und Chinasäure.

Drehungssteigerung ohne Richtungsänderung fand statt beim Querzit und der Glukose, Verminderung beim Rohrzucker, dem Sacharin und der Raffinose. Besonders bemerkenswert ist das Verhalten der Fruktose, deren Drehung von links nach rechts übergeführt wird, einen Maximalpunkt erreicht, dann wieder in Linksdrehung übergeht, die auf weiteren Zusatz von Blei und Alkali nur noch wenig steigt. Dieses merkwürdige Verhalten beruht auf der Bildung verschiedener löslicher Bleifruktosate, die vielleicht auch Alkali enthalten. Die Löslichkeit von Wismutnitrat in Mannitlösung, die zuerst von Vanino und Hauser (ZS. anorg. Chem., 28, 210, 1904) beobachtet wurde, beruht auf der Bildung rechtsdrehender Komplexe, deren spezifische Drehung mit der Verdünnung zunimmt. Das komplexe Ammoniumtitantartrat $2\,(NH_4)_2C_4H_4O_6 + Ti_2O_3C_4H_4O_6 + 10\,H_2O$ (Rosenheim und Schütte, ZS. anorg. Chem., 26, 254, 1900) ist in konzentrierter Lösung linksdrehend, in verdünnter sehr stark rechtsdrehend. Ein analoger Fall bei einem Salz der d-Weinsäure liegt bisher nicht vor.

Verf. ist mit der systematischen Bearbeitung der Frage beschäftigt, welchen Einfluss Blei- und Wismutsalze auf optisch-aktive Verbindungen ausüben.

Berlin N., Wissenschaftliches chem. Laboratorium. Autoreferat.

888. **Meusser**, A. — *„Zur Löslichkeit von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid im Wasser.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 79—80, 1905.

Der Verf. bestimmte gelegentlich die Gleichgewichte der binären Systeme KCl, KBr, KJ, jedes gegen Wasser, und wässerige Lösungen der gleichen Halogenide gegen Eis, die in der Literatur anscheinend noch nicht veröffentlicht sind.

Die Bestimmungen geschahen nach der bekannten thermometrischen Methode. Die gewonnenen Zahlen schliessen sich einigermassen den in der zweiten Auflage von Landolt-Börnstein veröffentlichten an und geben keine Andeutung für Hydratbildung. Rudolphi.

889. **Mylius**, F. und **Dietz**, R. — *„Über das Chlorzink. Studien über die Löslichkeit der Salze XIV.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 421—923, 1905.

Aus den Löslichkeitsversuchen der Verff. ergibt sich, dass Chlorzink mit 1, $1^1/_2$, $2^1/_2$, 3 und 4 Mol. Wasser kristallisieren kann. Die Existenz eines Hydrates mit 2 Mol. Wasser konnte nicht erwiesen werden.

R. Kremann.

890. **Domke**, J. und **Bein**, W. — *„Über Dichte und Ausdehnung der Schwefelsäure in wässeriger Lösung. Ein Beitrag zu ihrem physikalisch-chemischen Verhalten.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 125 bis 181, 1904.

Diese Arbeit bildet einen Auszug aus Band 5 der wissenschaftlichen Abhandlungen der Normaleichungskommission (Berlin, 1904).

Teil I enthält die Angaben über Ermittelung des Gehalts, der Dichte und Ausdehnung chemisch reiner Schwefelsäure-Wassermischungen.

Teil II. Die Ableitung der Fundamental- und der Ausdehnungstafel.

In Teil III werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schwefelsäure-Wassermischungen besprochen. Es wird darauf hingewiesen, dass die Schwefelsäure ein Dichtemaximum bei 97,25 $^0/_0$ besitzt. Das Kontraktionsmaximum liegt bei 67 $^0/_0$ und beträgt 0,06249.

Eingehend wird die Frage nach einer Hydratbildung der Schwefelsäure in Lösung diskutiert.

In den Dichte-Kurven lassen sich keine singulären Punkte erkennen. Aus den Untersuchungen über Lösungs- und Mischungswärme lassen sich allerdings nicht einwandsfrei ein Mono- und Dihydrat ableiten. Bestimmung anderer physikalischer Arten geben Beweise für die Existenz von Hydraten. Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung von Essigsäure durch Schwefelsäure ergaben als Resultat das bestimmte Vorhandensein eines Hydrates mit 1 und mit 2 H_2O.

Schliesslich wird die Konstitution der 100 %igen Säure eingehend diskutiert.

Teil IV enthält einen Vergleich der gewonnenen Resultate mit denen anderer Autoren.

Teil V gibt eine kurze Untersuchung von Handelsschwefelsäure auf spezifisches Gewicht, Prozentgehalt und Verunreinigung wieder.

Ein Anhang gibt Auszüge aus den Tabellentafeln der Originalarbeit und Literaturangaben über die Hydratbildung der Schwefelsäure in Lösung.

A. Geiger.

891. Müller, A. — „*Versuche über die Löslichkeit von Metallhydroxyden in Glyzerin.*“ ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 320—325, 1904.

Die Arbeit gibt eine orientierende Übersicht über das Verhalten von Metallhydroxyden in Glyzerin.

Eine Reihe solcher Verbindungen sind fähig, haltbare Lösungen in Glyzerin bis zu einer gewissen Grenzkonzentration zu bilden. Durch Wasser tritt hydrolytische Spaltung der „Glyzerinate“ und Ausfällung der Hydroxyde ein. Der graduelle Übergang von wässeriger Lösung in getrübte Medien und schliesslich in Hydroxyde lässt sich am besten am Cerohydroxyd zeigen, das in ziemlich beträchtlicher Menge in Glyzerin löslich ist. Je stärker der Wasserzusatz ist, um so schneller geht die Trübung vor sich.

A. Geiger.

892. Doliński, J. H. — „*Rozpuszczalność niektórych cial organicznych w wodzie w różnych temperaturach.*“ (Über die Löslichkeit einiger organischer Stoffe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.) Chem. Polski, 5, p. 237—240, 1905.

Es wurden die Löslichkeiten folgender organischer Säuren, welche in der Farbentechnik Bedeutung haben, im Intervall von 0° bis 100° bestimmt. Pikrinsäure, Sulfanilsäure, Naphtionsäure und α-Naphtylamino-o-monosulfosäure. Die erhaltenen Resultate lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken; p bedeutet die Löslichkeit des Stoffes (in g Substanz in 100 g Lösung), t die Temperatur.

Für die Pikrinsäure:

$$p = 0{,}67 + 0{,}013\,t + 0{,}000195\,t^2 + 0{,}0000028\,t^3.$$

Für die Sulfanilsäure:

$$p = 0{,}64 + 0{,}0152\,t + 0{,}00041\,t^2.$$

Für die Naphtionsäure:

$$p = 0{,}027 + 0{,}00024\,t - 0{,}00000255\,t^2 + 0{,}000000205\,t^3.$$

Für die letzte Säure gelang es nicht die Resultate in eine Gleichung zu bringen. Die Einzelheiten und die Tabellen müssen im Original nachgesehen werden.

Lemberg, Polytechnikum, Laboratorium von Prof. Pawlewski.

Centnerszwer.

893. Doelter, C. — *„Über Silikatschmelzlösungen.“* Centralbl. f. Min., p. 144—146, 1905.

Der Verf. erörtert seine Ansichten über Silikatschmelzen, die in einigen nicht unwesentlichen Punkten von den Ansichten Vogts abweichen.

D'Ans.

894. Antony, V. und **Magri,** G. — *„L'idrogeno solforato liquido come solvente. Nota preliminare.“* (Flüssiger Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel. Vorläufige Mitteilung.) Gazz. chim. ital., XXXV, I, p. 208 bis 226, 1905.

Die Verff. verflüssigten reines Schwefelwasserstoffgas in einem ausführlich beschriebenen, im Prinzip dem Dewarschen ähnlichen Apparat und prüften die Reaktionsfähigkeit verschiedener Stoffe mit dem verflüssigten Gas und die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen.

Brom reagierte sehr heftig unter Bildung von Bromschwefel, während Jod sich unter Rotfärbung auflöste. Flüssiges Wasser mischt sich, Eis dagegen nicht, ohne Zersetzungserscheinungen.

Flüssiges Schwefeldioxyd SO_2 reagiert nicht, jedoch heftig nach Wasserzusatz. Konz. H_2SO_4 reagiert nicht, wird jedoch fest, ebenso Glyzerin. Alkohol, Äther, Chloroform sind mischbar. Jodoform, Pikrinsäure, Nitrophenol, Nitronaphthalin, Benzil, Azobenzol lösen sich gleichfalls. In seinem Lösungsvermögen ähnelt H_2S dem Schwefelkohlenstoff. Das flüssige H_2S reagiert neutral gegen Lakmus und ist ein Isolator, dagegen zeigen die Lösungen von Jod und Jodoform erhebliche Leitfähigkeit.

Die Salze stark positiv elektroaffiner Metalle sind unlöslich; dagegen löst sich $BiCl_3$ und PCl_3 und zeigen in diesen Lösungen Leitvermögen. Flüssiges H_2S wird von Oxydationsmitteln wie Chromaten nicht angegriffen und schwärzt nicht Blei- und Silbersalze.

Laboratori di Chimica Generale della R. Università di Pisa.

H. Grossmann.

895. Donau, Julius. — *„Über eine rote mittelst Kohlenoxyd erhaltene kolloidale Goldlösung.“* Monatsh. f. Chem., 26, p. 525, 1905.

Es wird gezeigt, dass Kohlenoxyd in verdünnten Goldlösungen Purpurfärbung hervorruft, die von kolloidal gelöstem Golde herrührt. Die so gewonnene Lösung wird mit der Zsigmondyschen verglichen und in bezug auf die meisten Eigenschaften mit ihr identisch gefunden. Der Goldgehalt der neuen Lösung schwankt zwischen 0,002 und 0,05 %; Flüssigkeiten zwischen 0,002 und 0,005 sind völlig klar, konzentriertere opalisierend. Beim Eindampfen, bei der Dialyse und beim Zusatz von Elektrolyten zeigen beide Lösungen gleiches Verhalten, nur wird die neue Lösung auch durch Essigsäure und Ferrozyankalium gefällt. Eine Entwickelung von Schimmelpilzen wurde nicht beobachtet. Beim Durchgang des elektrischen Stromes wandert das kolloidale Gold auch zur Anode, ohne aber hier gefällt zu werden. Beim Schütteln mit Tierkohle, Porzellanpulver, amorpher Kieselsäure, Filtrierpapierfasern wird die Lösung unter Violettfärbung der genannten Stoffe entfärbt; Quarzpulver ist ohne Einfluss. Schutzkolloide verhindern diese Reaktion. F. Emich.

896. Lespiau. — *„Etudes cryoscopiques faites dans l'acide cyanhydrique.“* C. R., t. 140, p. 855—857, 1905.

L'auteur a étudié les solutions des corps suivants: Alcool éthylique, chloroforme, benzine, eau, acide trichloracétique, acide sulfurique, iodure de potassium, nitrate de potassium.

Les résultats s'accordent avec aux de Kahlenberg (Journ. of phys. Ch., t. VI, p. 447) obtenus par la mesure de la conductibilité électrique.

Les deux derniers sels sont seuls dissociés et donnent des abaissements doubles de ceux obtenus avec les autres corps étudiés.

C. Marie.

897. **Perman,** E. P. — *„The Determination of Molecular Weight by Lowering of Vapour Pressure."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 194—198, 1905.

The author has worked out the details of manipulation for a method of determining the lowering of vapour pressure of a solvent by the solution in it of another substance, and thus of determining the molecular weight of the substance.

The solution is contained in the closed limb of a U-tube of special form, which is exhausted of air, and into which a quantity of mercury is introduced to act as a guage, and the whole is heated in the vapour of the solvent boiling in an outer-jacket. The difference in pressure of the vapour of the solution, and that of the solvent, i. e. the atmospheric pressure, is read off on the mercury guage, and the molecular weight calculated from the equation

$$m = \frac{w \cdot M \cdot p}{W \cdot d}$$

where w is the weight of substance taken, W the weight of solvent, p the barometric height and d the depression.

The chief difficulty in manipulation consists in gelting rid of all air from the solution, but this can be satisfactorily accomplished by prolonged boiling.

The results obtained are as good as, and often even better than, those usually obtained with the boiling-point method.

The following may be quoted as examples:

Substance	m-Found				m-Calculated
Cane sugar . . .		340,0	336,0		342
β-Naphthol . . .		142,0	138,0		144
Naphthalene . . .		127,0	129,0		128
Diphenylamine . .	179,0	178,0	158,0	167,0	169
	Mean 170,5				

E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

898. **van't Hoff,** J. H. und **Meyerhoffer,** W. — *„Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXIX. Bildungstemperaturen unterhalb 25°."* Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wissensch., Berlin, p. 1418—1421, 1904.

Glaubersalz tritt zuerst in C bei 17,9° auf.

Die Paragenese von Glaubersalz und Glaserit beginnt bei 16,3°, diejenige mit Astrakanit bei 15,3°.

Thenardit verschwindet vollständig bei 13,7° in der Lösung, die an Glaserit und Astrakanit gesättigt ist.

Kieserit verschwindet bei etwa 18°.

Magnesiumsulfathexahydrat bei 13°.

Leonit verschwindet auch bei ungefähr 18°.

Astrakanit ist in Punkt V bis 4,5° beständig.

Eine Tafel der Paragenesen für 4,5° ist am Schluss der Arbeit gegeben. D'Ans.

899. van't Hoff, J. H. und **Lichtenstein**, L. — *„Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XL. Existenzgrenze von Tachhydrit."* Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wissensch., Berlin, p. 232—235, 1905.

Es wurden die Grenzen für das Tachhydritfeld bei 25° bestimmt bei Anwesenheit von Chlorkalium und Sättigung an Chlornatrium.

	In Mole auf 1000 Mol H_2O			
	$CaCl_2$	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2
Magnesiumchlorid, Tachhydrit . .	90,5	51,5	—	1
Magnesiumchlorid, Tachhydrit und Karnallit	90,5	51,5	—	1
Chlorcalcium, Tachhydrit . . .	121,5	35,5	—	1
Chlorcalcium, Tachhydrit und Karnallit	121,5	34,5	2	1

D'Ans.

900. van't Hoff, J. H., **Voermann**, G. L. und **Blasdale**, W. E. — *„Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XLI. Die Bildungstemperatur des Kaliumpentacalciumsulfats."* Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wissensch., Berlin, p. 305—310, 1905.

Kaliumpentacalciumsulfat bildet sich bei höheren Temperaturen nach der Gleichung

$$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O + 4CaSO_4 \cdot 2H_2O = K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O + 8H_2O,$$

während bei niederen Temperaturen langsam sich dessen Zersetzung nach der umgekehrten Gleichung vollzieht. Es liegt also bei mittleren Temperaturen eine Umwandlungstemperatur vor. Mit dem Dilatometer liess sich diese zwischen 25 und 50° einschränken. Weiter wurde nun mit dem Bremer-Froweinschen Differentialtensimeter versucht, die Umwandlungstemperatur genauer festzulegen.

Bei der Umwandlungstemperatur muss eine Lösung, die im Gleichgewichte mit Syngenit und Gips ist, eine gleiche Tension aufweisen, wie eine solche, die es mit Pentasalz und Gips ist.

Die betreffende Temperatur wurde zu 31,8° bestimmt, die Tension der Lösung zu 34,7 mm. Weinsäure erniedrigt die Bildungstemperatur auf —2,2°, die resp. Tension ist dann 2,87 mm.

Mittelst der Gleichung

$$\frac{dl \cdot p}{dT} = \frac{q}{2T_2}$$

lässt sich aus obigen Daten das Auftreten von Pentasalz bei beliebigen Temperaturen und Anwesenheit fremder Substanzen berechnen. Bei 25° tritt das Pentasalz als schmaler Streifen zwischen Syngenit und Gips auf.

D'Ans.

901. Hoffmann, Fr. und **Langbeck**, K. — *„Studien über Löslichkeitsbeeinflussung."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 385—434, 1905.

An dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial wird gezeigt, dass die einfachen Nernstschen Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung nur in wenigen

Fällen gelten. Die Verff. beschaffen neues Material (Löslichkeit von Benzoësäure, Salizylsäure und o-Nitrobenzoësäure in reinem Wasser und in Lösungen von Alkoholen, Zuckerarten und Alkalisalzen bei je zwei Temperaturen: 25 und 35° oder 25 und 45°). Sie suchen das Material an der Hand der erweiterten Theorie der Lösungen von Jahn, die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen in Betracht zieht, zu verwerten.

Die drei Säuren gehorchen dem Massenwirkungsgesetz, obwohl sie von recht verschiedener Stärke sind, und sind in Wasser nicht allzulöslich (Benzoësäure bei 24,9° 0,3400 g in 100 g rein wässeriger Lösung, bei 45° 0,6670 g, Salizylsäure bei 24,9° 0,2206 g, bei 34,8° 0,3197 g, o-Nitrobenzoësäure bei 25° 0,7316 g, bei 34,8° 1,054 g). Die Konzentration der Zusatzkörper geht bis zur einfachen Normalität. Durch 7—8-stündiges Schütteln und Filtration im Thermostaten und genaue Titration werden die Löslichkeiten bis auf wenige Promille genau bestimmt. Die Schwankungen der Temperatur etc. bei jedem einzelnen Versuch werden dadurch unschädlich gemacht, dass jedesmal die Löslichkeit in reinem Wasser bestimmt wird.

Dextrose beeinflusst bei 25° die Löslichkeit von Benzoësäure überhaupt nicht, bei 45° erhöht sie sie wenig (um 1,3 % in einer normalen Lösung); Harnstoff und Thioharnstoff erhöhen die Löslichkeit. Von Salzen bewirkt NaCl eine Erniedrigung, dann folgt in absteigender Linie KCl, $NaNO_3$, KNO_3. Bei 45° sind die Erniedrigungen grösser als bei 25°.

Salizylsäure ist in Lösungen von Dextrose, Lävulose und Rohrzucker löslicher als in reinem Wasser. Die Erhöhung ist der Konzentration des Zusatzes proportional. Rohrzucker wirkt am stärksten, doch fand eine schwache Inversion statt.

Noch stärker erhöhen Äthyl- und namentlich Butylalkohol. Bei 35° sind die Erhöhungen durchweg grösser als bei 25°.

Bei Zusatz von Salzen geht die Löslichkeit durch ein Maximum, um bei NaCl und KCl unter den Wasserwert zu sinken; bei KNO_3 bleibt die Löslichkeit stets grösser als in reinem Wasser. Zeichnet man die prozentuale Löslichkeitsänderung als Funktion des Zusatzes, so liegen für die Nichtelektrolyte die Kurven für die höhere Temperatur über denen für die tiefere, für sämtliche Elektrolyte und alle drei Säuren ist das Umgekehrte der Fall.

Dextrose erniedrigt die Löslichkeit der o-Nitrobenzoësäure bei beiden Temperaturen der Menge des Zusatzes proportional; bei NaCl und $NaNO_3$ treten wieder Maxima auf, die Kurve für NaCl sinkt weit rascher unter den Wasserwert als die $NaNO_3$-Kurve. Stets ist also das Anion von grösserem Einfluss als das Kation und erniedrigt Cl stärker als NO_3.

Auf Grund der Jahnschen Gleichungen werden Formeln für die Löslichkeiten abgeleitet. Durch Nichtelektrolyte scheint nur die Konzentration des nichtdissoziierten Anteils der Säuren geändert zu werden; ist C' die Molekularkonzentration der gesamten Säure in der gemischten Lösung, C_0 der der nichtdissoziierten, C_1 der der dissoziierten Säure in reinem Wasser, so gilt die Gleichung

$$C' = C_0 e^{CA} + C_1,$$

wo C die Konzentration der Nichtelektrolyten, A den Faktor der Wechselwirkung zwischen Nichtelektrolyt und nichtdissoziierter Säure bedeutet. Bei den beiden Alkoholen sind die dritten Wurzeln aus A den Dielektrizitätskonstanten umgekehrt proportional. Für die Salzlösungen werden die Formeln, da man drei verschiedene Arten von Wechselwirkungen berück-

sichtigen muss, sehr kompliziert und stellen den experimentellen Befund nur in den Hauptzügen dar. Das Löslichkeitsmaximum bleibt hinter dem berechneten stets etwas zurück und dergl. Wahrscheinlich tritt ein geringer chemischer Umsatz zwischen Salz und Säure ein. Die Dissoziationsverhältnisse der Salze sind für genaue Rechnungen nicht genügend sicher bekannt. In Anbetracht dieser Umstände ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung hinreichend.

Berlin, II. chem. Inst. d. Univ. W. Roth.

902. Cohen, E. und **Goldschmidt,** E. — *„Physikalisch-chemische Studien am Zinn. VI.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 225—237, 1904.

Verff. unterziehen die bisher in der Literatur bekannten Werte für das spezifische Gewicht der verschiedenen Modifikationen des Zinns einer Kritik. Durch sorgfältige Bestimmung des spezifischen Gewichts des elektrolytisch gewonnenen tetragonalen Zinns wird festgestellt, dass die schwankenden Angaben dieser Zahl von eingeschlossener Mutterlauge herrühren und dass, wenn man dies in Rechnung zieht, das spezifische Gewicht dasselbe ist. wie das des reinen auf anderem Wege gewonnenen (vorher geschmolzenen) Zinns. Für die restierenden Modifikationen des Zinns lässt sich unter Heranziehung der früheren Arbeiten des Verfs. (C.) über denselben Gegenstand und der Literaturangaben z. B. über Ausflussgeschwindigkeit von Zinn unter Druck, die einen Umwandlungspunkt unter 200° wahrscheinlich machen, folgendes Schema aufstellen.

1. Graues Zinn $\overset{20^0}{\rightleftarrows}$ tetragonales Zinn.
2. Tetragonales Zinn $\overset{170^0}{\rightleftarrows}$ rhombisches Zinn.
3. Rhombisches Zinn $\overset{222^0}{\rightleftarrows}$ geschmolzenes Zinn.

A. Geiger.

903. Jahn, St. — *„Beiträge zur Kenntnis des Ozons. I. Gleichgewicht zwischen Ozon und Salzsäure.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 203 bis 212, 1904.

Verf. macht sich zur Aufgabe beim Gleichgewicht zwischen Ozon, Chlor und Salzsäure, das sich einstellt, wenn Ozon in wässerige Salzsäure geleitet wird das Ozonpotential zu bestimmen. Dieses lässt sich berechnen, da im Gleichgewicht das Potential der Ozonelektrode dem der Chlorelektrode gemessen gegen dieselbe Lösung gleich geworden ist. Denn die E. K. der Kette O_3O_2 | HCl | H_2 ist bei gegebenen Gasdrucken unabhängig vom H·-Titer. Da sich nun das Chlorpotential der Chlorknallgaskette aus dem Partialdruck des Chlors berechnen lässt, so kann bei gegebenem Ozondruck der berechnete Wert gleich dem gesuchten gesetzt werden.

Der Partialdruck des Cl lässt sich aus der mittelst Leitfähigkeitsmessung bestimmten Gesamtionenkonzentration unter Berücksichtigung der Bildung von ClOH berechnen.

Das Auftreten von Chlorsäure in Lösung kann vernachlässigt werden, wie sich aus der direkten chemischen Bestimmung des Cl und Berechnung der Potentiale aus diesen Werten ergibt. A. Geiger.

904. Sand, J. — *„Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure. III. Bildung und Zersetzung der Chlorsäure.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50. p. 465 bis 480, 1905.

Die Konstante des Gleichgewichts zwischen Chlorsäure, Salzsäure und Chlor wurde aus den Absolutwerten der Geschwindigkeiten zweier entgegengesetzter Reaktionen:

1. der Bildung von Chlor aus Chlorsäure und Salzsäure,
2. der Bildung von Chlorsäure aus Chlor und Salzsäure

berechnet.

Die Messung der Geschwindigkeit der Chlorentbindung aus Lösungen von Kaliumchlorat und Salzsäure bei 70° ergab, dass hier der seltene Fall einer quinquimolekularen Reaktion vorliegt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(ClO_3{}')\,(H^{\cdot})^2\,(Cl')^2,$$

und der aus dieser Formel gefolgerte Reaktionsmechanismus der Chlorentwickelung:

$$ClO_3 + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' = OCl' + 2\,HOCl$$

erweist sich als entgegengesetzt identisch mit dem Mechanismus der Chloratbildung aus Chlor und Salzsäure, die über das Jakowkinsche Gleichgewicht nach der von Foerster aufgestellten Gleichung der Chloratbildung aus Hypochlorit:

$$OCl' + 2\,HOCl = ClO_3{}' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$$

erfolgt. Die Geschwindigkeit dieser Chloratbildung

$$\frac{dx}{dt} = k'\,(OCl')\,(HOCl)^2$$

wurde bei 70° direkt bestimmt.

Die Kombination beider Geschwindigkeitskoeffizienten k_{70} und k_{70}' ergab den Wert von:

$$K_{70} = \frac{(ClO_3)\,(H^{\cdot})^6\,(Cl')^5}{(Cl_2)^3} = 0{,}99 \cdot 10^{-11},$$

und aus der bekannten Wärmetönung des Prozesses konnte der Wert der Konstanten für Zimmertemperatur:

$$K_{20} = 0{,}54 \cdot 10^{-11}$$

abgeleitet werden.

Damit war die freie Bildungsenergie der Chlorsäure gegeben, und es konnte daher das chemische Potential (die oxydierende Kraft) der Chlorsäure im absoluten Masse berechnet werden. Eine Elektrode, die sich in einer Lösung mit 1-norm. Gleichgewichtskonzentrationen an Wasserstoff, Chlor und Chlorationen befindet, würde ein Potential von 1,434 Volt (gegen die Normalwasserstoffelektrode) annehmen.

(Göttingen, Institut für physikalische Chemie.) F. Warschauer.

905. Denison, R. Beckett. — „*The Equilibrium between Sodium Sulphate and Magnesium Sulphate.*" Trans. Faraday Soc., I, p. 136—139, 1905.

Experiments conducted from the standpoint of the phase rule are described, the object of which was to determine whether the double salt of sodium and magnesium sulphates

$$2\,MgSO_4 \cdot Na_2SO_4$$

which has been described as a naturally occurring mineral, is capable of existence in contact with solution, that is, whether it has been formed in nature by the evaporation of saline waters. The corresponding potassium compound is known to occur in Stassfurt as langbeinit, and it was thought

that a detailed investigation might result in the isolation of the sodium langbeinit from solution.

A transition temperature of 59° C, was obtained for the system

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$$

but it was found that only the double salt loeweit

$$Na_4Mg_2(SO_4)_4 5H_2O$$

was formed, the usual transition point (71°) being depressed to 59° by saturation with $MgSO_4$.

Dilatometer and tensimeter experiments pointed pretty conclusively to the assumption that the compound sodium-langbeinit cannot exist in contact with solution, at least below 100° C, and hence this substance if found as a mineral must be a product of a higher temperature. Author.

906. Abegg, R. und **Cox,** X. J. — *„Chromat, Bichromat und Chromsäure."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 48, p. 725—734, 1904.

Eine Lösung von Bichromat enthält stets nachweisbare Mengen Monochromat und freie Chromsäure. Es muss ein Gleichgewicht existieren, dessen Konstante bestimmt werden soll.

$$\frac{(Cr_2O_7'')}{(CrO_4'') \cdot CrO_3} = k.$$

Diese Konstante lässt sich folgendermassen bestimmen.

Merkurichromat hat die Eigenschaft bei einer bestimmten Temperatur eine ganz bestimmte CrO_3-Konzentration zu erzwingen, indem es sich selbst dabei in unlösliches basisches Salz verwandelt. Wird nun eine beliebige Lösung von $K_2Cr_2O_7$ mit einem Überschuss dieses Salzes bei bestimmter Temperatur geschüttelt, so lässt sich nach Bestimmung des Gesamtchrom- und Kaliumgehaltes mit Hilfe der Formeln

$$C - (CrO_3) = (CrO_4'') + 2(Cr_2O_7'')$$
$$1/2 (k^{\cdot}) = (CrO_4'') + (Cr_2O_7'')$$

die Gleichgewichtskonstante berechnen.

Sodann werden nach Ableitung des Dissoziationsgrades einer Bichromatlösung der Zustand einer solchen Lösung diskutiert und auf rationelle Bichromatdarstellung auf Grund der gesammelten Erfahrungen hingewiesen.

A. Geiger.

907. Stern, E. — *„Die chemische Kinetik der Benzoinsynthese (Cyanionenkatalyse)."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 513—559, 1905.

Verf. suchte durch Studium des zeitlichen Verlaufs der Bildung von Benzoin aus Benzaldehyd, einer Reaktion, die ohne Cyankaliumzusatz nicht vor sich geht, ohne daß dieses dabei eine Änderung erfährt, die Frage nach der Wirkungsweise des Cyankaliums zu klären.

Wir haben es mit einer Reaktion zweiter Ordnung zu tun. Die Geschwindigkeit ist ferner proportional der Äquivalentkonzentration der vorhandenen stark ionisierten Cyanverbindungen. Das relative Verhältnis von Benzaldehyd und Cyankalium hat von einer gewissen Grenze an Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Mit zunehmendem Wassergehalt der Lösungen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, Alkali und Blausäuren, jede allein, sind indifferent.

In der Hauptsache ist die Benzoinbildung als eine katalytische Reaktion des Cyanions aufzufassen. A. Geiger.

908. Stock, A. — *„Notiz, betreffend die Zersetzung des Antimonwasserstoffes."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 111—112, 1904.

Bodenstein hatte (cf. Ref. No. 847, Bd. I) darauf hingewiesen, dass die von Stock und Guttmann (cf. Ref. No. 846, Bd. I) gemessene Reaktionsgeschwindigkeit, nicht wie diese Verff. glauben die Geschwindigkeit von Diffusionsvorgängen, sondern die einer chemischen Reaktion sei. Dies sei in Analogie aus den hohen Temperaturkoeffizienten des Zerfalles von Arsen- und Phosphorwasserstoff zu schliessen.

Der Verf. weist nun darauf hin, dass die von Bodenstein zum Vergleich herangezogenen Beispiele sich gerade durch einen abnorm niederen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnen, worauf auch Van't Hoff in seinem Lehrbuch hinweist.

Auf die Theorie der Zersetzung des Antimonwasserstoffes wird der Verf. erst später eingehend zu sprechen kommen. R. Kremann.

909. Bodenstein, M. — „*Erwiderung an Herrn Stock.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 611—612, 1905.

Erwiderung auf die vorstehend referierte Notiz. Rudolphi.

910. Padoa, M. und **Galeati**, D. — „*Sulla diminuazione della velozità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee.*" (Über die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz fremder Stoffe.) Gazz. chim. ital., XXXV, I, p. 181—191, 1905.

Nach Pickardt (ZS. f. physik. Chem., 42, 17, 1903) ist die Vereinbarung der Kristallisationsgeschwindigkeit eines Körpers durch fremde Zusätze proportional der Quadratwurzel der Konzentration des Fremdkörpers.

Die Verff. zeigen an vielen Beispielen, dass diese Regel, die auch theoretisch einer Grundlage ermangelt, nicht streng gültig ist.

Unabhängig von den Verff. ist Dreyer (ZS. f. physik. Chem., 48, 467, 1904) in einer auf Veranlassung von Tamman ausgeführten Arbeit, ebenfalls auf Grund experimenteller Tatsachen zu der Verwerfung der Pickardtschen Regel gelangt. H. Grossmann.

911. Gaillard, G. — „*Sur le temps que la précipitation met à apparaître dans les solutions d'hyposulfites.*" C. R., t. 140, p. 652—655, 1905.

De ce travail*) purement expérimental on ne peut extraire que les faits généraux suivants:

Le temps d'apparition varie avec la concentration de l'hyposulfite et avec la concentration de l'acide employé, il est également influencé par la présence de corps étrangers (sels).

Toutes ces actions paraissent en relation avec le rang occupé par le métal du sel dans une même famille usuelle. C. Marie.

912. Lebeau, P. — „*Sur la décomposition sous l'action de la chaleur et du vide d'un mélange de carbonate de calcium et d'un carbonate alcalin.*" Bull. Soc. Chim., t. 33, p. 407—410, 1905.

La décomposition est complète à 1000°. La tension des mélanges est sensiblement inférieure à celle du carbonate de calcium seul. Le résidu est constitué par de la chaux pure qui comme celle préparée au four électrique est peu attaquable par l'eau. C. Marie.

913. Goldschmidt, Heinrich. — „*Über desmotrope Verbindungen.*" ZS. f. Elektrochemie, Bd. 11, p. 5—7, 1905.

---

*) L'auteur ne cite aucun des travaux effectués sur le même sujet; voir par exemple celui de H. v. Oettlingen (ZS. f. physik. Chem., t. 33, p. 1—38, 1900).



Dimroth hat aus den Resultaten seiner Geschwindigkeitsmessungen der desmotropen Umlagerung von Triazolderivaten den Schluss gezogen, dass es der undissoziierte Teil des Enolesters ist, in welchem die Umlagerung vor sich geht, nicht aber seine Ionen. Verf. zeigt, dass diese Schlussfolgerung irrtümlich ist, da immer für die Konzentration des undissoziierten Anteils der Quotient aus den Ionenkonzentrationen und der Dissoziationskonstante gesetzt werden kann. Die gefundene Geschwindigkeitskonstante enthält in letzterem Fall noch die Dissoziationskonstante; die wirkliche Konstante der Umlagerungsgeschwindigkeit berechnet sich daraus zu K = 0,25. Man kann also mit Hilfe des vorliegenden Versuchsmaterials nicht entscheiden, ob bei dem Übergang der Enolform in die Ketoform die Umwandlung an dem undissoziierten Anteil erfolgt, oder ob dabei die Ionen miteinander in Reaktion treten. Die Messungen in Äthylalkohol- und Chloroformlösung zeigen deutlich, dass der Form nach eine ausgesprochene Reaktion erster Ordnung vorliegt; auch die hier gewonnenen Resultate lassen sich sowohl unter der Annahme, dass sich der nicht dissoziierte Anteil umlagert, wie unter der Annahme, dass die Ionen reagieren, deuten. Wedekind.

914. Dimroth, O. — *„Über desmotrope Verbindungen.“* ZS. f. Elektrochemie, Bd. 11, p. 137—139, 1905.

Verf. gibt zu, dass der von H. Goldschmidt gegen seine Deduktionen erhobene Einwand (siehe das vorstehende Referat) stichhaltig ist, verficht aber die von ihm vertretene Anschauung, dass die undissoziierten Molekeln für die Umlagerung massgebend seien, mit einer Reihe von Gründen. Die von vielen Chemikern bisher vertretene Auffassung, dass die Umlagerung im Anion stattfindet, ist als sicher unzutreffend erwiesen. Der vom Verf. untersuchte Enolester lagert sich in Chloroformlösung, in der Ionen ohne Zweifel nur in minimaler Anzahl vorhanden sind, 10000 mal schneller um, als in Wasser, wo er etwa zu 75 Prozent dissoziiert ist. Diese Tatsache lässt sich nicht mit der Hypothese vereinigen, die alle chemischen Vorgänge auf Ionenreaktionen zurückführt, und nach welcher geringe Ionenkonzentration gerade zu einer mehr oder minder grossen Reaktionsträgheit Veranlassung geben sollte. Die Annahme, dass die desmotrope Umlagerung in einer Verschiebung des Wasserstoffatoms im undissoziierten Molekül besteht, wird allen bekannten Tatsachen am besten gerecht, während jedes hypothetische Zwischenprodukt — Hydrat oder Ionen — entweder im direkten Widerspruch mit den Tatsachen steht oder sich doch denselben nur sehr gezwungen anpasst.

Wedekind.

Thermochemie.

915. Van't Hoff, J. H. — *„Einfluss der Änderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit.“* Boltzmann-Festschrift, p. 233—241, 1904.

Verf. zeigt, dass die Beziehung $E = E_0 + AT - ST\lg T$, die er für isotherme Umwandlungen zwischen der freien Energie E (Umwandlungsarbeit), der Differenz S der spezifischen Wärmen und der Temperatur T — A ist eine Konstante — herleitet, sich in Übereinstimmung befindet mit Beobachtungen von Richards, nach denen für Verwandlungen ohne Konzentrationsänderung zwischen dem Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ der elektromotorischen Kraft und S die Relation $\frac{dE}{dT} = -aS$ gilt, worin a eine für alle untersuchten Verwandlungen annähernd gleiche Konstante ist.

Wenn man in obiger Gleichung für E von dem Glied AT absieht, das sich auf Konzentrationsänderungen bezieht, so erhält man aus ihr

$$\frac{dE}{dT} = -S(1 + \lg T) = -6{,}7\ S\ \text{(für } 18^0\text{)}.$$

Um diesen Wert der Konstanten bewegen sich alle aus den Richardsschen Beobachtungen berechneten Werte von $\frac{dE}{dT} / - S$.

Die Gleichung für E wird ferner auf Schmelzung und Umwandlungen allotroper und polymorpher Körper angewendet; der aus ihr abgeleitete Satz, dass die in höherer Temperatur stabile Form die grössere spezifische Wärme hat, wird fast durchweg durch die Bestimmungen der spezifischen Wärmen bestätigt. Schliesslich werden einige Folgerungen betreffs Gültigkeit der Thomson-Berthelotschen Regel aus der Gleichung gezogen.

Rudolf Schmidt.

916. **Trevor,** J. E. — *„The Dependence of Free Energy upon Temperature.“* Jour. Phys. Chem., 9, p. 299—310, 1905.

A paper by van't Hoff (Boltzmann-Festschrift, p. 233, cf. Ref. No. 915) is concerned with the integration, with regard to the temperature, of the thermodynamic equation, in normal variables,

$$\partial^2 \Delta f / \partial \Theta^2 = -\Delta c / \Theta,$$

where Δf is an isothermal change of free energy and Δc the isothermal change of heat-capacity. It is pointed out that this integration is due to Helmholtz (1882), and is incorrectly executed by van't Hoff. Van't Hoff's paper was suggested by one by T. W. Richards, in which it is concluded that

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial \Theta} = -M \frac{\partial \Delta e}{\partial \Theta},$$

where Δe is an isothermal change of energy and M is independent of Θ. It is shown that this assumption is equivalent to the (improbable) assumption that isothermal changes of specific heat are proportional to the 1/M—th power of the temperature. And it is further shown that, for systems depending on two normal variables x, Θ, the condition for the existence of a relation of any form between $\partial \Delta f / \partial \Theta$ and $\partial \Delta e / \partial \Theta$ is

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{\beta(x)} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 X}{\partial x \partial \Theta}.$$

Here $df = Xdx - \eta d\Theta$, and f, η, c are free energy, entropy, and heat-capacity of the system.

The Author.

917. **v. Jüptner,** H. — *„Zur Kenntnis der freien Bildungsenergien.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 235—249, 1904.

Für eine grosse Anzahl von Reaktionen berechnet der Verf. die Wärmetönungen (q_T) und daraus die freien Bildungsenergien (A_T) und trägt sie als Temperaturfunktion auf.

Aus der graphischen Zusammenstellung sämtlicher Resultate zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1. Die Temperaturen, bei welchen q_T und A_T Null werden, sind verschieden.
2. Nur in einem Fall (vor und nach der Reaktion gleiche Volumina einatomiger Gase) ist q_T unabhängig von T, sonst zeigen die Kurven für q_T ein Maximum oder Minimum.

3. Die Kurven für A_T sind oft in grossen Temperaturintervallen geradlinig.
4. Die relative Lage von q_T und A_T ist sehr verschieden. Meist gilt:

Für q_T positiv $A_T < q_T$
q_T negativ $q_T > A_T$.

Aus den vorhandenen Daten können interessante Bedingungen für das Zustandekommen einer Reaktion resp. ihre Verwertung zur Arbeitsleistung gezogen werden, wenn man die Beziehung in Betracht zieht: Abnahme der Gesamtenergie des Systems zur Abnahme der freien Bildungsenergie. A. Geiger.

Elektrochemie.

918. **Billitzer,** Jean. — *„Nachtrag zu meiner Abhandlung: Versuche mit Tropfelektroden usw.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 709—710, 1904. Rudolphi.

919. **Puschin,** N. A. — *„Elektrodwižuščaja sila kombinacij Sb + Sn, Sb + Cu, Sn + Ni.“* (Die elektromotorische Kraft der Legierungen: Sb + Sn, Sb + Cu, Sn + Ni.) Sitz.-Prot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 197 bis 199, 1904.

Die Legierungen: Sb + Cu wurden in Lösungen von KOH, NaOH, LiOH und NH_3 gegen Sb gemessen; für die Legierungen Sb + Sn wurden als Elektrolyte angewandt: $SnCl_2$, NaCl, $Al_2(SO_4)_3$ und H_2SO_4, und für die Legierungen Sn + Ni kamen Lösungen von $NiSO_4$, $SnCl_2$, KOH, H_2SO_4 und HCl zur Anwendung.

In allen Fällen wurden Sprünge der EMK beobachtet, welche bestimmten chemischen Verbindungen entsprechen: Cu_3Sb, $SnSb_2$ und NiSn. Centnerszwer.

920. **Hofmann,** Robert. — *„Über den Nachweis von Komplexbildungen bei Säuren mit Hilfe der Isohydrie.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 59—64, 1905.

Die Arbeit bildet eine Ergänzung zu einer früheren Publikation (ZS. f. physik. Chem., 45, p. 584; s. Centralbl., Bd. I., Ref. No. 421), in welcher eine Methode beschrieben wurde, mittelst Leitfähigkeitsmessungen Komplexbildungen zwischen Säuren in Lösung nachzuweisen. Sie beruht darauf, dass man aus der experimentell festgestellten Tatsache, dass sich von zwei Säuren isohydrische Lösungen nicht finden lassen oder dass zwei Säurelösungen, welche einer dritten isohydrisch sind, es untereinander nicht sind, auf Komplexbildung schliessen kann.

Nach dieser Methode wird nun in dieser Arbeit die in der früheren unentschieden gebliebene Frage untersucht, ob Schwefelsäure und Jodsäure einen Komplex bilden. Auch diesmal erstrecken sich die Messungen nur auf mehrfach normale Lösungen. Die Messungen an Schwefelsäure- und Jodsäurelösungen ergeben, dass dieses Säurepaar dem Gesetze der Isohydrie folgt, also keine Komplexbildung eintritt.

Um die Methode noch an einem Beispiele für Komplexbildung zu prüfen, werden dann Jodsäure und Chromsäure in den Bereich der Untersuchung gezogen, da bereits eine Chromjodsäure bekannt ist. Tatsächlich lässt sich auch in Lösung Komplexbildung nachweisen, denn jene Lösungen beider Säuren, welche derselben Schwefelsäure isohydrisch sind, sind es untereinander nicht. Bei dieser Gelegenheit wird eine falsche Angabe des

Äquivalentgehaltes der Chromsäurelösung von der Leitfähigkeit 0,4619 aus der ersten Arbeit richtig gestellt. Er ist 3,31 anstatt 4,8.

Endlich werden noch zwei Paare von Säuren untersucht, nämlich H_2SO_4—H_3PO_4 und HBr—H_3PO_4. In beiden Fällen konnten isohydrische Lösungen nicht gefunden werden, weshalb der Verf. auch bei diesen beiden Säurepaaren eine (wenn auch weniger weitgehende) Komplexbildung annimmt.

Wien, II. physik. Institut. Autoreferat.

921. Kümmell, G. — *„Die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 94—99, 1905.

Mit Hilfe der vom Verf. schon früher (ZS. f. Elektrochem. 9, 975) beschriebenen Methode der Isohydriebestimmung lässt sich in Lösungen von ternären Elektrolyten, die nach dem Schema $AB_2 = AB^{\cdot} + B'$, $AB^{\cdot} = A^{\cdot\cdot} + B'$ dissoziieren, die Konzentration von B' ermitteln; setzt man die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen als unabhängig von der Konzentration voraus, so gibt überdies die Leitfähigkeit solcher Lösungen ein Mittel an die Hand, um die Konzentration und die Wanderungsgeschwindigkeit der Komplexionen $AB^{\cdot}$ zwischen Grenzen einzuschliessen, innerhalb derer ihre wahren Werte liegen müssen. Die scheinbare Überführungszahl für das B'-Ion liefert ausserdem eine Gleichung, die im Verein mit der Leitfähigkeitsbeziehung die gesuchte Konzentration berechnen lässt; zur theoretischen Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit der Komplexionen sind die Daten im allgemeinen nicht genau genug. Nach dieser Methode werden die ternären Elektrolyte $MgCl_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $K_2C_2O_4$ und Li_2SO_4 des näheren untersucht. Aus den drei Zahlen der Maximal-, Minimal- und der aus der Überführungszahl berechneten Konzentration ergibt sich ein wahrscheinlicher Mittelwert, der bei niederen Temperaturen in der Nähe des Minimums, bei höheren zwischen Maximum und Minimum liegt. Für die Wanderungsgeschwindigkeit der $MgCl^{\cdot}$-Ionen errechnen sich Zahlen zwischen 0 und 13, doch ist diesen Grössen aus den angeführten Gründen kein besonderes Gewicht beizulegen; bloss bei Li_2SO_4 scheint die Wanderungsgeschwindigkeit von $LiSO_4'$ verlässlicher zu sein; die gefundene Zahl, 20 Leitfähigkeitseinheiten, ist die grösste, die sich unter den untersuchten Salzen für die Wanderungsgeschwindigkeit der Komplexionen ergab. Die Konzentrationen der letzteren wachsen ausnahmslos mit der Temperatur; mithin ist der Zerfall des Komplexions in seine Bestandteile eine exotherme Reaktion. E. Abel.

922. Drucker, K. — *„Die Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte."* ZS. f. Elektrochem., XI, p. 211—215, 1905.

An Stelle des von Kümmell benutzten Verfahrens der Bestimmung von Ionenkonzentrationen ternärer Elektrolyte, das auf Isohydrieerscheinungen beruht und nicht einwandfrei ist, wird, wie schon vor mehreren Jahren, vorgeschlagen, die Konzentration des einwertigen Ions eines ternären Elektrolyten kryoskopisch zu bestimmen, wobei nur die Gesetze verdünnter Lösungen vorausgesetzt werden, Komplexe der Formeln $AB^{\cdot}$, AB_3', AB_4'', AB_5''' etc. aber theoretisch ohne Bedeutung sind, die Berechnung also nicht stören können.

Die so berechneten Ionenkonzentrationen sollen mit den aus Leitfähigkeiten unter Annahme des Schemas

$$AB_2 = A^{\cdot\cdot} + 2\,B''$$

berechneten dann übereinstimmen, wenn keine Komplexe vorhanden sind.

In der Tat trifft dies zu bei Salzen wie K_2SO_4, wo die Konstanz der Überführungszahl beweist, dass die Dissoziationsverhältnisse einfach sind. In der Reihe $BaCl_2$ — $SrCl_2$ — $CaCl_2$ — $MgCl_2$ dagegen wächst die Verschiedenheit der Resultate beider Methoden stark an, in gleicher Richtung wächst die Konzentrationsveränderlichkeit der (scheinbaren) Überführungszahl.

Auffallenderweise sind die kryoskopisch bestimmten Konzentrationen des Ions B'' kleiner als die aus der Leitfähigkeit berechneten, dies ist kaum anders erklärbar, als dass sowohl Ionen AB von sehr geringer Beweglichkeit, wie schon von Kümmell angenommen, als auch, z. B. bei $MgCl_2$, komplexe Anionen AB_3' vorhanden sind. Das Komplexgleichgewicht scheint merklich temperaturempfindlich zu sein, da die bei 0° gemessenen Leitfähigkeiten besser mit den Gefrierdepressionen stimmen als die für 18° gefundenen, und zwar ist dies deutlicher erkennbar bei Stoffen wie $BaCl_2$ als bei sehr normal zerfallenden wie K_2SO_4. Autoreferat.

923. **Möller**, J. — „*Über elektrochemische Reaktionen in der organischen Chemie.*“ Elektrochem. ZS., 12, p. 6—11, 24—27, 1905.

Formulierung und Beschreibung der elektrochemischen Reduktion der Ketone, der Säureamide, -imide und Harnsäurederivate und insbesondere der Nitrokörper, an der Hand der bekannten Arbeiten von Elbs, Tafel, Haber, Gattermann, Löb, deren Schülern u. a. E. Abel.

924. **Antonow**, G. N. — „*Ob elektrolizie uksusnokislago kalija w uksusnoj kislotie.*“ (Über die Elektrolyse des essigsauren Kaliums in Essigsäure.) Sitz.-Prot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 5—6, 1904.

Die Elektrolyse hat einen komplizierteren Verlauf als in wässeriger Lösung; an der Anode scheiden sich C_2H_6 und CO_2 ab, welche jedoch vom Elektrolyten gelöst werden und zur Kathode wandern.

Bemerkenswert ist, dass die Leitfähigkeitskurve des Kaliumacetats in Essigsäure eine konkave Form hat. Centnerszwer.

925. **Foerster**, F. und **Piguet**, A. — „*Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwickelung.*“ ZS. f. Elektrochem., 10, p. 714—721, 1904.

926. **Dieselben**. — „*Zur Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumazetats.*“ ZS. f. Elektrochem., 10, p. 729—736, 1904.

Die Verff. haben sich mit der Frage, wie sich glatte Elektroden aus verschiedenen Materialien hinsichtlich der zeitlichen Änderung des Anodenpotentials bei konstanter Stromstärke verhalten, und welche Lagen des Anodenpotentials an ihnen bei Benutzung praktisch gebrauchter Stromdichten sich ergeben, beschäftigt. Als Anodenmaterialien dienten:

Glattes Platin.
Mit grauem Platinschwamm durch Ausglühen von Platinschwarz überzogenes Platin.
Schwarz platiniertes Platin.
Glattes Iridium, Glattes Palladium } als rein von W. C. Heraens, Hanau, bezogen.
Glattes Nickel.
Glattes Walzeisen.

Beim glatten Platin erreicht das Anodenpotential die grösste Höhe. Die Anodenpotentiale, bei denen mit grösseren Stromdichten an den verschiedenen Elektrodenarten Sauerstoff elektrolytisch entwickelt wird, liegen sehr viel weiter auseinander als diejenigen, bei denen an ihnen die Sauer-

stoffentwickelung eben beginnt. Für den Verlauf praktischer elekrolytischer Oxydationen und Reduktionen, welche unter Entwickelung von Sauerstoff bezw. Wasserstoff verlaufen, kommen offenbar weniger die Potentialwerte, bei denen die Gase eben zu entweichen beginnen, als vielmehr diejenigen in Betracht, bei denen sie bei den angewandten Stromdichten wirklich entweichen.

Benutzt man bei der Elektrolyse des Kaliumazetats eine glatte Platinanode, so entstehen an derselben im wesentlichen Äther und Kohlensäure, daneben sehr kleine Mengen von Äthylen, Methylazetat und Sauerstoff. Ganz gleich wie glattes Platin verhält sich Iridium als Anode; dagegen entsteht an Eisen- und Palladiumanoden keine Spur von Äthan, sondern es findet im wesentlichen Sauerstoffentwickelung, daneben Oxydation von Essigsäure zu Kohlensäure statt. Sehr eigenartig verhalten sich platinierte Anoden. An ihnen findet bald keine Äthanbildung statt, dafür Sauerstoffentwickelung und Oxydation der Essigsäure zu Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, bald aber Äthanbildung unter nur geringfügiger Sauerstoffentwickelung und reichlicher Oxydation der Essigsäure zu Kohlensäure und Kohlenoxyd. Der Eintritt der Äthanbildung ist durch auffallend hohe Werte der Klemmenspannung bezeichnet, welche aber an platinierter oder glatter Elektrode nur wenig auseinanderliegen.

Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

F. Warschauer.

927. **Hofer**, H. und **Moest**, M. — *„Bemerkung zu der Abhandlung von F. Foerster und A. Piguet: Zur Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumazetates.“* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 833—834, 1904.

Wie in einer früher publizierten, von Foerster und Piguet augenscheinlich vollkommen übersehenen Abhandlung über die Bildung von Alkoholen bei der Elektrolyse von fettsauren Salzen von den Verff. gezeigt worden ist, bildet sich als ein wichtiges Produkt der Elektrolyse des Kaliumazetats Methylalkohol, und zwar entspricht seine Menge dem scheinbar im Elektrolyten verschwundenen Sauerstoff bezw. dem Defizit an Äthan. Der Methylalkohol selbst ist sehr beständig und wird nur zu einem relativ geringen Teil weiter zu Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxyd bezw. Kohlenoxyd oxydiert. F. Warschauer.

928. **Foerster**, F. und **Piguet**, A. — *„Die Elektrolyse des Kaliumazetats.“* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 924—925, 1904.

Die Verff. bedauern, die Methylalkoholbildung bei der Azetatelektrolyse übersehen zu haben; doch ändert dieser Umstand nichts Wesentliches an ihren tatsächlichen Ergebnissen oder den daran geknüpften Bemerkungen.

F. Warschauer.

Photochemie einschl. Photographie.

929. **Graetz**, L. — *„Über die strahlungsartigen Erscheinungen des Wasserstoffsuperoxyds.“* Physik. ZS., 5, p. 688—690, 1904.

Wie schon längere Zeit bekannt ist, hat Wasserstoffsuperoxyd die Eigenschaft, auf photographische Platten ähnlich zu wirken wie das Licht. Diese Wirkung muss als eine Art Strahlung aufgefasst werden, die durch feste Körper, wie dünne Metallschichten usw., hindurchgeht. Die Dämpfe der Substanz scheinen nicht an dieser Fernwirkung beteiligt zu sein, da ihre Entfernung die Wirkung nicht beeinflusst. Sehr auffallend ist die Er-

scheinung, dass durch die Strahlung Körper auf der photographischen Platte abgebildet werden, die sich gar nicht im Weg der Strahlen befinden, indem sie auf die Glasseite der Platte gelegt werden, während die empfindliche Schicht direkt bestrahlt wird. Die Bildeindrücke können je nach den Umständen dunkel oder hell sein, und zwar scheint hierbei nach den Versuchen des Verfs. die Wärmeströmung oder das Temperaturgefälle an den bestrahlten Stellen eine wichtige Rolle zu spielen. Genaueres wird erst von weiteren Versuchen zu erwarten sein. A. Becker.

930. Beilby, G. T. — „*Phosphorescence caused by the β and γ Rays of Radium.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 506—510, 1905.

The observations described were made with the object of ascertaining the conditions under which changes take place in barium platino-cyanide, after exposure to the β and γ rays from radium. The salt was found to change in colour from bright yellow to red, and the change was accompanied by a diminution in the phosphorescence which fell to a minimum of $^{8}/_{100}$ of its original amount in eight-hours. On removing the rays, the red crystals ceased to phosphoresce. The change appears to be permanent and cannot be reversed even by sunlight — recrystallisation only will effect this. The reduction in the phosphorescent value being due neither to chemical change nor loss of water of crystallisation, the author thinks it akin to the change of phase from the crystalline to the amorphous state which has been observed in metals and other solids as a result of mechanical stresses, and it was found possible to prepare a reddish-brown amorphous variety of the salt by bruising and flowing the yellow crystals on a glass plate (Phil. Mag., 8, 1904). The phosphorescence in β rays was reduced to $^{2}/_{100}$ of its value. As in the case of the phase changes in metals, the reverse transformation in crystals reddened by β rays was brought about by heat at 120° C., suitable precautions having been taken to prevent water of crystallisation from being driven off. As in the changes of phase brought about by the flow of crystalline salts, there is here also a persistance of a proportion of the crystalline phase side by side with the amorphous.

A table shows the comparative phosphorescence of the various forms of barium platino-cyanide. F. S. Spiers.

931. Beilby, G. T. — „*Phosphorescence caused by the β- and γ-Rays of Radium.*" Part. II, Proc. Roy. Soc., 74, p. 511—518, 1905.

This is a continuation of the previous Paper and deals with the more general aspects of the subject. The observations described deal particularly with the connection between the chemical, coloration, and luminescent effects of the β rays.

The author's conclusions are summarised as follows. Certain forms of phosphorescence are due to change of physical state. Such molecular movements may be brought about by mechanical disintegration, dehydration or similar action, and by such conditions of vibration and overstrain as are set up by cathodic rays. But there is a certain residuum of phosphorescent phenomena which is independent of physical condition. The author distinguishes three stages in these other types of luminescence all of which are due to atomic changes in which chemical affinity is the controlling factor.

1. Primary phosphorescence, produced under the direct action of a stimulus; e. q. cathode or β rays.

2. Secondary phosphorescence, or the luminescence which continues after direct stimulation has ceased.
3. Revived phosphorescence, or the luminescence revived by heat after the secondary phosphorescence has diminished or ceased.

The phenomena of this type support the view that a species of electrolysis occurs in solids exposed to the β or cathode rays; that the products of electrolytic dissociation are insulated from each other, wholly or in part, by the neutral molecules; and that it is the breaking down of this insulation and recombination of the ions which causes revived phosphorescence.

In a further note luminescent and coloration experiments made at -100° C. are described. These confirm the view that low temperatures increase the insulating power, and hence the energy-storage capacity, of the molecule.
F. S. Spiers.

932. **Gernez**, D. — „*Sur la lumière émise par les cristaux d'anhydride arsénieux.*" C. R., t. 140, p. 1134—1136, 1905.

La lumière dégagée n'est due qu'à la rupture des cristaux; c'est le phénomène connu de triboluminescence.

Cette propriété n'est pas fugitive et se conserve un temps très long; il n'est pas nécessaire pour observer le phénomène d'employer l'acide vitreux.
C. Marie.

933. **Kirchner**, F. und **Zsigmondy**, R. — „*Über die Ursachen der Farbenänderungen von Gold-Gelatinepräparaten.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 15, p. 573—595, 1904.

Fügt man kolloidaler Goldlösung etwas Gelatine hinzu und lässt eintrocknen, so erhält man farbige Präparate, welche beim Anfeuchten einen Farbenumschlag zeigen. So wurden blaue Präparate beim Anfeuchten hochrot und beim Trocknen wieder blau. Die Verff. nehmen an, dass die Goldteilchen als Resonatoren aufzufassen sind und wenden die Plancksche Theorie der Resonatoren auf die Erscheinung an. Der Farbenumschlag erklärt sich durch die Änderung der Zahl der Resonatoren in der Volumeinheit. Obwohl nun in dem vorliegenden Falle die Voraussetzungen der Planckschen Theorie (Kugelgestalt der Resonatoren, grosser Abstand gegen ihren Durchmesser usw.) nicht ganz erfüllt sind, so zeigte sich doch eine qualitative Übereinstimmung im Verlaufe der Absorption mit der Theorie. Die Annahme der Resonanzwirkung wird noch durch besondere hier nicht mitzuteilende Versuche gestützt.
W. Kösters.

934. **Fabry**, Ch. — „*Sur le spectre du Fluorure de Calcium dans l'arc électrique.*" C. R., t. 138, p. 1581, 1904.

935. **Fabry**, Ch. — „*Sur les spectres des Fluorures alcalino-terreux dans l'arc électrique.*" C. R., t. 140, p. 578, 1905.

936. **Fabry**, Ch. — „*Sur les spectres des Fluorures alcalino-terreux dans l'arc électrique.*" Journ. de Phys., 4. série, t. IV, p. 245, 1905.

La plupart des sels, introduits dans l'arc électrique, ne donnent d'autre spectre que celui du métal correspondant. Il en est autrement pour les fluorures de Ca, Sr, Ba. On doit donc admettre l'existence de ces fluorures, incomplètement dissociés, à l'état de vapeur dans l'arc électrique.

Les spectres de ces sels sont des spectres de bandes; chaque bande est formée de raies tellement serrées qu'on arrive à peine à les sé-

parer, et qu'il est impossible de les mesurer individuellement. La tête de chaque bande est très nette, et seule exactement mesurable. Ces bandes s'associent en séries, dans lesquelles on peut seulement mesurer les têtes, formant des séries de têtes de bandes.

Dans chaque série, les intensités décroissent régulièrement à partir de la première tête, qui est la plus brillante. Numérotant la plus brillante, et les suivantes 1, 2, 3, etc. on trouve que la fréquence N de la tête numérotée m est donnée par une équation de la forme

$$N = A \pm (Bm + C)^2.$$

A, B, C étant trois constantes.

Les spectres des fluorures de Ca et Sr présentent de grandes analogies. La constante C a la même valeur pour les séries analogues des deux sels. Les séries du $BaFl_2$ ne sont pas les analogues de celles des deux autres sels; elles sont tournées en sens inverse.

Analyse de l'auteur.

937. de Kowalski, J. et **Joye,** P. — *„Sur le spectre d'émission de l'arc électrique à haute tension."* C. R., t. 140, p. 1102—1103, 1905.

Les résultats obtenus montrent l'existence des vapeurs métalliques aux environs de la cathode et cela dans un état et à une température analogues à ceux qu'on trouve dans le cône d'une flamme à gaz.

C. Marie.

938. Lummer, O. — *„Auflösung feinster Spektrallinien."* Physik. ZS. 5, p. 682—683, 1904.

Um Spektrallinien von sehr nahe gleichen Wellenlängen als getrennte Linien wahrzunehmen, reichen in vielen Fällen Spektralapparate mit noch so grosser Dispersion nicht aus. Der Verf. hat deshalb vor einigen Jahren einen Apparat konstruiert, welcher zur Auflösung solcher Linien die durch Reflexion an einer planparallelen Glasplatte entstehenden Interferenzen mit hohen Gangunterschieden benutzt. Dieses Interferenzspektroskop ist seitdem wesentlich vervollkommnet worden, so dass es gestattet, bei 0,5 cm Plattendicke noch den 400sten Teil der beiden D-Linien aufzulösen.

A. Becker.

Chemie.

939. van Heteren, W. J. — *„Die Zinnamalgane."* ZS. f. anorg. Chem. Bd. 42, p. 129—173, 1904.

Der Verf. konstruiert zunächst eine Anfangserstarrungskurve sämtlicher Mischungen von Sn und Hg und bestimmt sodann die Zusammensetzung der aus den flüssigen Amalganen sich ausscheidenden festen Substanz. Es wird die E. K. der Kette Sn (resp. Amalgan mit 15,95 % Sn) $SnCl_2$-Lösung, Amalgan (flüssig, teils flüssig) gemessen, sodann werden die Erstarrungen bei niederer Temperatur bis zum Erstarrungspunkt des Hg studiert und die Rolle der verschiedenen Modifikationen des Sn dabei in Betracht gezogen. Schliesslich werden dilatometrische Bestimmungen gemacht.

Im wesentlichen kommt der Verf. zu folgenden Resultaten:

1. Bei flüssigen Amalganen nimmt die Potentialdifferenz obiger Kette stark mit dem Zinngehalt bis zu einem gewissen Maximum zu. Aus Vergleichung der der E. K. bei 25° und 50° lässt sich die Wärmemenge berechnen, die verbraucht wird auf dem Wege Sn ⟶ Hg.

2. Amalgane von 0,3 bis ± 85 Atomprozent Sn, zeigen bei — 34,5° eine Umwandlung, welche bei Wärmezufuhr mit Kontraktion verknüpft ist. Die Intensität dieser Umwandlung steigt mit der Konzentration bis 50 %. Bei dieser Umwandlung entstehen Mischkristalle, in denen das Sn in einer neuen Modifikation vorhanden ist, über die sich bis jetzt nichts Bestimmtes aussagen lässt.
3. Zwischen — 34,5 ° und — 38,6 ° kristallisieren diese Mischkristalle aus unter Ausdehnung, welche bei grösserem Sn-Gehalt abnimmt.
4. Bei — 38,6° werden alle Amalgane bis 60 % Sn unter Kontraktion fest. A. Geiger.

940. **Lottermoser**, A. — „*Über einige Adsorptionsverbindungen des kolloidalen Silbers und anderer anorganischer Kolloide mit organischen Kolloiden.*" Journ. f. prakt. Chem., 71, p. 296—304, 1905.

Im Anschluss an die Arbeiten von C. Paal (Chem. Ber., 35, p. 2195, 2206, 2224, 1902 und 37, p. 124, 1904), welcher mit Hilfe von Alkaliabbauprodukten des Eiweisses, des lysalbin- und protalbinsauren Natriums Silberhydrosol darstellte, zeigt Verf., dass ähnliche Adsorptionsverbindungen sich leicht auf einfacherem Wege herstellen lassen. Versetzt man Eiweisslösung mit einer durch eine ausreichende Menge Ammoniak alkalisch gemachten Silbernitratlösung und reduziert mit Hilfe von Traubenzucker oder Formaldehyd, so erhält man eine rotbraune Flüssigkeit, welche dialysiert Silberhydrosol liefert, welches ähnliche Eigenschaften besitzt wie das von Paal. Auch mit alkalischer Stärkelösung, welche allein auf Silbersalze nur nach längerem Kochen reduzierend wirkt, lassen sich Hydrosole erhalten. Will man mit Gelatinelösung festes Hydrosol darstellen, so muss man sich zur Reduktion eines Mittels bedienen, welches die Gelatine nicht unlöslich macht.

Man erhält nach der Dialyse des flüssigen Hydrosols, welches gegen Elektrolyte sehr beständig ist, sofern diese nicht auf metallisches Silber einwirken, beim Eindunsten glänzende Lamellen, die in Wasser sich wieder lösen. Auch zur Darstellung von festen und flüssigen Silbersalzhydrosolen, z. B. von AgCl und AgJ erwies sich Stärke als brauchbares Schutzkolloid.

Versuche über die Jodstärke zeigten, dass das Jod ziemlich fest, wenn auch nur als Adsorptionsverbindung an Stärke gebunden ist.

Verf. beabsichtigt seine Versuche auf andere anorganische Kolloide und Schutzkolloide auszudehnen. H. Grossmann.

941. **Barbieri**, Guiseppe und **Calzolari**, Filippo. — „*Sopra un nuova sale cobaltico.*" (Über ein neues Salz des dreiwertigen Kobalts.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XIV, I, p. 464—465, 1905.

Von einfachen Salzen des dreiwertigen Kobalts war bisher nur das Sulfat und verschiedene Alaune sowie Doppeloxalate bekannt, dagegen fehlten Halogenverbindungen der höheren Oxydationsstufe. Die Verff. erhielten bei der Elektrolyse von Kobaltofluorid $CoFl_2$ in rauchender 40 %iger Flusssäure bei Anwendung einer Platinschale als Anode und eines Platinstabs als Kathode unter starker Abkühlung Kobaltifluorid $CoFl_3$ als chromgrünes Pulver. An der Luft wird die Verbindung nach und nach rosa, im Exsikator hält sie sich einige Tage. Die braune Lösung in konzentrierter H_2SO_4 wird beim Verdünnen grün, beim Erhitzen und bei Zugabe von Reduktionsmitteln tritt Bildung von Oxydulsalz ein. Bei der Elektrolyse von Nickelfluorid unter gleichen Bedingungen entsteht kein analoges Salz.

Laboratorio di Chimica generale della Università de Ferrara.

H. Grossmann.

942. Kablukow, I. A. — *„O sojedinenii bromistago kalija s bromistym aluminiem.“* (Über eine Verbindung von Kaliumbromid mit Aluminiumbromid.) Sitzprot. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 5, 1904.

Ausser der von Weber dargestellten Verbindung $Al_2Br_6 \cdot 2\,KBr$ existiert noch eine Verbindung von der Formel $Al_2Br_6 \cdot KBr$, welche entsteht, wenn KBr mit überschüssigem geschmolzenem Al_2Br_6 in Berührung gebracht wird.

Centnerszwer.

943. Ruer, R. — *„Über die Bindung des Chlors in den kolloidalen Lösungen der Metallhydroxyde.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 85—93, 1904.

Verf. fand bei der Untersuchung kolloidaler Lösungen von Zirkonhydroxyd auf Chlor eine ausserordentlich schwere Ausfällbarkeit des AgCl, die nur durch Zusatz von Salpetersäure vollständig erreicht werden kann. Die Geschwindigkeit wächst mit dem Chlorgehalt. Der Verf. weist die Annahme einer komplexen Verbindung zurück und nimmt vielmehr an, dass das Cl als Metallchlorid oder Salzsäure vorhanden ist und dass das kolloidale Zirkonhydroxyd eine Art „Schutzwirkung“ auf das sich bildende Chlorsilber ausübt, die erst durch HNO_3 aufgehoben wird.

Beim kolloidalen Eisenhydroxyd lässt sich diese „Schutzwirkung“ experimentell nachweisen durch Vergleich einer kolloidalen $Fe(OH)_3$-Lösung mit der dazu gehörigen Dialysierflüssigkeit. Obwohl letztere prozentisch weniger Cl enthielt als erstere, zeigte doch nur die kolloidale Lösung die schwere Ausfällbarkeit des AgCl.

A. Geiger.

944. Ruer, R. — *„Über das Verhalten einiger Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 87—99, 1904.

Verf. wendet sich gegen den allgemein verbreiteten Irrtum, dass Zirkonsalze mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak den für Zr charakteristischen Nds. geben. Dies trifft für Lösungen von $ZrOSO_4$ nicht immer zu, ebenso verhindert Zusatz von neutralem $(NH_4)_2SO_4$ und Na_2SO_4 zu $ZrOCl_2$-Lösung das Auftreten dieses Nds.

Verf. schreibt diese Eigenschaft einer Art Komplexbildung zu. Das Zirkonsulfat hat z. B. die Konstitution

$$ZrOSO_4 \cdot H_2SO_4$$

und dissoziiert in

$$2\,H^{\cdot\cdot} \text{ und } ZrOSO_4 \cdot SO_4''.$$

Übereinstimmend mit dieser Annahme findet er eine anodische Wanderung des Zr in den in Betracht kommenden Lösungen bei Überführungsversuchen.

Das neutrale Zirkonsulfat musste also nach diesen Versuchen die Formel

$$ZrOSO_4 \cdot SO_4H_2 + 3\,H_2O$$

und den Namen Zirkonschwefelsäure erhalten. Auch konzentrierte Na-Salze veranlassen Komplexbildung, jedoch befindet sich hier das Zr im Kation der entstehenden Verbindung.

A. Geiger.

945. Salm, E. — *„Die Bestimmung des $H^{\cdot}$-Gehaltes einer Lösung mit Hilfe von Indikatoren.“* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 341—346, 1904.

Um den Gehalt einer Flüssigkeit an H-Ionen mit Indikatoren kolorimetrisch bestimmen zu können, ist es nötig, Vergleichslösungen von genau

bekanntem H•-Gehalt herzustellen. Bei den von Friedenthal benutzten Lösungen schwacher Elektrolyte gab die bekannte Dissoziationskonstante ein bequemes Mittel zur Bereitung solcher Standardlösungen an die Hand; bei den starken Elektrolyten ist die Bestimmung des Dissoziationsgrades mit Unsicherheit behaftet; man musste daher den wahren H•-Gehalt solcher mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bereiteten Normalstufen noch auf andere Weise feststellen. In den vorliegenden Versuchen ist die Gaskettenmessung, und zwar mit Wasserstoffelektroden, angewandt worden, welche bekanntlich mit Hilfe der Nernstschen Gleichung

$$E = 0{,}0577 \log \frac{C \text{ konz.}}{C \text{ verd.}}$$

gestattet, aus der elektromotorischen Kraft E der Kette die H•-Konzentration der zu untersuchenden Lösung direkt zu berechnen. Um die Schwierigkeiten der Bereitung von Lösungen mit genau definiertem H•-Gehalt in der Nähe des Neutralpunktes zu umgeben, wurden nach der von Szilyschen Methode $\frac{n}{10}$ Lösungen von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 bereitet, von denen die erstere durch Hydrolyse schwach sauer, die andere ebenfalls schwach alkalisch reagiert. Durch Mischen dieser beiden Lösungen kann man eine Reihe von Stufen erhalten, deren H•-Gehalt bei der Temperatur von 18° einen Bereich von rund

$$1 \times 10^{-5}\ H^{\bullet} \left(\frac{n}{10}\ NaH_2PO_4\right) \text{ bis zu } 1 \times 10^{-9}\ H^{\bullet} \left(\frac{n}{10}\ Na_2HPO_4\right)$$

umfasst. Als wesentliches Resultat der Untersuchungen sei die Übereinstimmung der aus der Leitfähigkeit ermittelten und mit Gasketten gemessenen H•-Konzentrationen, auch für die stärksten Stufen, hervorgehoben. F. Warschauer.

Varia.

946. Bronn, J. — *„Die Apparate und Methoden zur Messung hoher Temperaturen."* ZS. f. angew. Chem., 18, p. 462—464, 1905.

Die Wahl zwischen den gebräuchlichsten Messmethoden — Thermoelementen, optischen Pyrometern und Segerkegeln — ist trotz der grossen Mannigfaltigkeit der vorgeschlagenen Apparate nicht schwierig, da jede der Messmethoden gewisse, ihr allein eigentümliche Vorzüge aufweist. Die Thermoelemente nach Le Chatelier (Platin-Platinrhodium) sind verwendbar für Temperaturen bis 15—1600°; bei hohen Temperaturen sind sie jedoch mit Vorsicht zu gebrauchen und müssen öfters geeicht werden, da sie gegen reduzierende Atmosphären empfindlich sind. Die Thermoelemente weisen den ihnen allein eigenen Vorzug des Selbstregistrierens auf. Einen Übergang von dem Pyrometer Le Chatelier zu den optischen Pyrometern bildet der Apparat von Féry, der das Thermoelement nicht in den Ofen selbst einführt, sondern dieses in einem Fernrohr der aus einem Schauloch strahlenden Hitze des Ofens entgegenhält.

Durch die „lunette pyrométrique von Mesuré und Nouel" (von Ducretet in Paris), bei der die Temperatur durch den Drehungswinkel abgelesen wird, den man einer der Prismen geben muss, um eine ganz bestimmte Nüance (sattes Gelb) sichtbar zu machen, kann bei klarer Glut die Temperatur auf 30—40° genau abgelesen werden. Viel genauere Werte als dieses, besonders für Studienreisen bequeme Instrument, gibt das Instrument von Wanner an. Im Wannerschen Pyrometer werden die von der Ofenglut

kommenden Strahlen auf die Helligkeit eines im Pyrometer selbst eingebauten elektrischen Glühlämpchens von bestimmter Lichtintensität eingestellt. Die Ablesung geschieht an dem mit Einteilungen versehenen drehbaren Okular. Wo es auf die leichte Transportfähigkeit des Messinstrumentes nicht ankommt und der Apparat richtig aufgestellt werden kann — wie es z. B. im Laboratorium der Fall ist — leistet das Holborn-Kurlbaumsche Pyrometer vorzügliche Dienste. Im Gegensatz zum Wannerschen Prinzip wird hier die Lichtintensität der Ofenglut mit derjenigen eines regulierbaren Glühlämpchens verglichen, welches mit Vorschaltwiderstand, Akkumulatorkasten und Galvanometer verbunden ist. Die Ablesungen geschehen am Galvanometer. Dem Messbereich der optischen Pyrometer sind durch die Temperaturhöhe keine Grenzen gezogen, indem man bei sehr hohen Temperaturen Lichtschwächungsvorrichtungen von bestimmter Wirkungsweise vorschaltet. Wo es weniger auf die jeweilige Temperaturhöhe eines bestimmten Punktes als darauf, dass der ganze Ofenraum bezw. Ofeninhalt eine gewisse Temperatur angenommen hat, ankommt, also wo gewissermassen der Zeitfaktor mit berücksichtigt werden soll, erwiesen sich die von der chem.-techn. Versuchsanstalt der Kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin eingeführten Segerkegel (Messbereich annähernd zwischen 600—1900°) als geradezu unersetzlich.

Berlin-Wilmersdorf. (Eing. 19. Mai 1905.) Autoreferat.

947. **Adler,** Friedrich Wolfgang. — *„Über einen Kontrollapparat für Thermoelemente.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 15, p. 1026—1032. 1904.

Der vom Verf. beschriebene Apparat soll eine Kontrolle darüber gestatten, ob während einer Messung mit dem Thermoelement die konstante Temperatur der einen Lötstelle bestehen bleibt. Er besteht aus einer thermometerartigen Vorrichtung, in deren Quecksilberkugel die Lötstelle und die Übergänge auf Kupferdraht versenkt sind. Das sich ausdehnende Quecksilber schliesst nach Art eines Thermostaten bei inkonstanter Temperatur einen Nebenschluss und macht eine Messung bei schlechter Temperierung unmöglich. W. Kösters.

948. **Riecke,** Eduard. — *„Über Evakuation Geisslerscher Röhren durch den elektrischen Strom.“* Nachr. d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-physik. Kl., 1904, Heft 4 und Ann. d. Phys. (4), Bd. 15, p. 1003 bis 1009, 1904.

Die Beobachtungen ergeben, dass die allmähliche Evakuierung Geisslerscher Röhren, wie sie z. B. bei Röntgenröhren beobachtet wird, lediglich der Wirkung des durchgehenden Stromes zuzuschreiben ist. Die Evakuierung nimmt mit steigendem Druck in der Röhre ab.

W. Kösters.

Bücherbesprechungen.

949. **Borchers,** W. — *„Electric Smelting and Refining.“* Second English Edition translated from the Third German Edition, with additions, by W. G. McMillan. London 1904, Charles Griffin & Co. Ltd. Exeter St. W. C., p. 562. Price 21s net.

Borchers' Elektrometallurgie still remains the standard treatise on the „extraction and treatment of metals by means of the electric current“, and it is therefore with genuine pleasure that we welcome this admirable second English edition of that work. It is now some eight years since the first English edition was published, and the growth of the book, which in spite of the wise omission of the introductory sketch of electrochemical

theory now occupies 562 pages as against 416 in the 1897 edition, is symbolic of the growth of the application of electrolytic methods to the solution of metallurgical problems. This development is notice able in all the principal chapters of the book, but most striking of all is the fact that now Iron claims a whole new chapter for itself whereas in the early English edition not even mention was made of electric iron and steel smelting.

To the chapter on Copper important additions have of course been made. We find for instance a interesting account, from the pen of Dr. Wohlwill himself, of that careful investigators observations on the electrochemical formation of copper-mud at the anode in electrolytic refining baths, and on the effect of the presence of chlorine on the properties of the deposit. Förster and Seidel's well-know experiments on the formation and action of cuprous ions also appear here for the first time. Important additions have also been made to the sections on Anode-casting Machines, and the account of the Treatment of Impure Electrolyte and Anode Slime has been brought up to date. New sections on the Extraction of copper by electrolysis have also been added, but the discussion of this important, if disappointing, subject might we think have been amplified by the addition of some newer matter than what is chiefly to be found here.

The additions to the section on Zinc have made this an important chapter, and the parts dealing with the extraction of the metal, in which connection much valuable work has been carried out at Aachen under the supervision of the author, are of great interest. But it is hardly fair that the only reference to the practicable and successful Swinburne — Ashcroft method for electrolysing fused zinc choride should be in a footnote added by the translator. The important work of Förster and Günther on the electrolysis of zinc solutions is adequately outlined, and the interesting, although unfortately unsuccessful, experiments of Hoepfner in the same direction are also here described in very full detail.

Much other new matter has been added, including descriptions of recent methods for the manufacture of sodium, of the Borchers and Stockem's Calcium and Strontium Process, additions to the chapter on the cerium metals, a very full account of Wohlwill's process for refining gold electrolytically, additions to the description of tin scrap processes, an account of Salom's process for extracting lead from galena &c. &c. The additions on the whole are of such a nature that this version of Borchers, in spite of modern rivals, can still claim to be the standard English work on the subject of electrometallurgy. F. S. Spiers.

950. Abel, E. — „*Hypochlorite und elektrische Bleiche. Theoretischer Teil. Theorie der elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge.*“ Monographien über angewandte Elektrochemie, Bd. XVII, 110 S., Halle a. S., W. Knapp, 1905.

Der Inhalt der Monographie zerfällt in die Abschnitte: Einleitung. $H^{\bullet}$-Ion. OH'-Ion. O''-Ion. $Na^{\bullet}$-Ion. Cl'-Ion. ClO'-Ion; seine Beziehung zum Cl'-Ion, zum ClO'_3-Ion, seine Entladung. ClO'_3-Ion. Theoretischer Kraftbedarf. Mechanismus der ClO'-Erzeugung. Zersetzungsspannung von NaCl-Lösung. Superpositionsreaktionen: Reduktion des ClO'-Ions; ClO_3-Bildung; Sauerstoffentwickelung; weitere Verluste an aktivem Chlor. Analytische Formulierung der Abhängigkeit des aktiven Chlors von der Zeitdauer der Elektrolyse. Salzverbrauch. Mechanismus der Bleiche. Be-

dingungen für hohen „Chlor"-Nutzeffekt: anodischer, kathodischer, „Elektrolyt"-Nutzeffekt. Elektroden. Schluss.

Die theoretische Zersetzungsspannung einer an NaCl und NaClO normalen Lösung beträgt 1,706 V.; sie ist von der Temperatur so gut wie unabhängig. Der theoretische Kraftbedarf für die Herstellung von 1 kg akt. Chlor in 100 l bei einer Salzkonzentration von 20 kg NaCl im Hektoliter berechnet sich zu 1,25 KWh. Hiermit verglichen, arbeitet die Praxis mit einem Nutzeffekt von im Mittel 22 %. Der theoretisch erst nach unendlich langer, praktisch aber schon nach endlicher Zeit erreichbare Höchstgehalt an aktivem Chlor lässt sich unter der Voraussetzung, dass Chlorverlust und Chlorgehalt in jedem Zeitmoment einander proportional sind, unter Zugrundelegung der Versuchsbedingungen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen; der Proportionalitätsfaktor selbst ist einer gleichfalls durch die Erfahrung befriedigend bestätigten Spezialisierung fähig, sofern man sowohl die anodische Oxydation der ClO′-Ionen zu Chlorat, als auch deren kathodische Reduktion zu Chlorid an einen Diffusions- bezw. Überführungsvorgang gebunden erachtet, der die Hypochloritionen an die Elektrode heranführt. Auch sonst ist diese Auffassung für mancherlei Schlüsse verwertbar, die mit den in der Literatur, namentlich in den umfangreichen Arbeiten von F. Foerster und E. Müller vorliegenden Versuchsergebnissen im Einklange stehen.

Die Theorie der elektrolytischen Chloratbildung kann noch nicht als eindeutig feststehend betrachtet werden. Es wird gezeigt, dass ausser der wohl sehr plausibeln Gleichung von Foerster und Müller (ZS. f. Elektrochem. 8, 633, 665) auch noch andere Schemen den Erfahrungstatsachen genügen können. Auch sonst scheint die Theorie der Elektrolyse von Chloridlösungen noch nicht in allen Punkten geklärt zu sein; die Diskussion des betreffenden Versuchsmaterials ergibt, dass auch der bekannte Einfluss eines Zusatzes von K_2CrO_4 zum Elektrolyten theoretischerseits noch nicht abschliessend gedeutet werden kann. Jedenfalls lehrt die Theorie die Praxis, dass die Herstellung elektrolytischer Bleichflüsssigkeit aus neutralen, konzentrierten Salzlösungen, bei möglichst niedriger Temperatur, bei hoher anodischer und kathodischer Stromdichte, womöglich unter Verhältnissen, die die Ausbildung eines kathodischen Diaphragmas gestatten, erfolgen soll. Auch die Apparatur kann für die Chlorausbeute von Einfluss sein; die Theorie gibt hierfür gleichfalls manchen Aufschluss. Der Spannungseffekt wird zu einem Gutteil durch die Wahl und Beschaffenheit der Elektroden bedingt; der später erscheinende angewandte Teil wird die Elektrodenfrage eingehender behandeln. E. Abel.

951. Guillaume, Jacques. — „*Notions d'électricité, son utilisation dans l'Industrie.*" Volume in-8° (23 × 14), de IX—351 p., avec 154 fig. 1905. Paris, Gauthier-Villars, éditeur. Prix 7,50 f.

Ce livre écrit pour un public spécial composé en majeure partie de professionnels sans instruction théorique générale donne des phénomènes et de leurs applications un aperçu rapide mais néanmoins précis.

Après une courte partie théorique, l'auteur donne des généralités sur les machines qui fournissent le courant continu et alternatif; il décrit ensuite les appareils d'utilisation et de mesures, les accumulateurs et dans un dernier chapître les applications du courant à la traction.

Un grand nombre de croquis très clairs facilitent en outre la lecture de l'ouvrage. C. Marie.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 1./15. August 1905. No. 15/16.

Physik.

952. Vicentini, G. und **Alpago,** R. — „*Studio sulla radioattività dei prodotti delle sorgenti termali euganee.*" (Studium über die Radioaktivität der Produkte der Euganeischen Thermalquellen. III. Abhandl.). Atti R. Ist. Ven. di Sc. Lett. ed Arti, 64, p. 1187—1232, 1905.

Es wird die starke Radioaktivität der Gase aus der Montirone-Quelle (Abano) untersucht; es handelt sich sicher um Radiumemanation. Versuche über die Änderung der Zerstreuung in der von Elster und Geitel modifizierten elektroskopischen Vorrichtung (Elektroskop ausserhalb der Glocke, in dieselbe wird nur eine kleine Menge des Gases eingeführt) zeigen, dass die zunächst zunehmende Zerstreuung nicht nur der in den metallischen Wänden des Apparates induzierten Aktivität, sondern auch der von der Luft innerhalb der Glocke aufgenommenen Aktivität zuzuschreiben ist. Negativ geladene, kurze, metallische, in ein kleines Volum des Gases eingetauchte Drähte nehmen eine sehr stark induzierte Radioaktivität auf. Das Abklingungsgesetz derselben ist das des Radiums und steht in Einklang mit der Formel von Curie und Danne nach der 30. Minute; in den ersten 15 Minuten klingt die Aktivität rascher, dann langsamer ab. In analoger Weise wie die metallischen Drähte verhält sich ein Stück Zelluloid und ein negativ geladenes Stück Kohle. Die Gase der Thermalquellen von Battaglia verhalten sich etwa wie die Gase von Abano.

Padua, Phys. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

953. McClelland, J. A. — „*On Secondary Radiation.*" Phil. Mag. (6), 9, p. 230—243, 1905.

In the present paper, the secondary radiation given off by bodies when they are exposed to the β- and γ-rays of radium, has been considered; the nature of this secondary radiation and its relative intensity in the case of different substances have been investigated.

The first point was whether the amount of radiation depended on the angle of incidence of the primary rays; the experiments indicate that, superposed on an effect of the nature of reflexion, there are other effects.

The secondary rays are not produced merely at the surface of the plate; they come from all parts of a layer of considerable depth, the depth depending on the substance of the plate; further, the penetrating power of the secondary rays must be approximately equal to that of the primary rays.

It is shown that the less penetrating β-rays are more efficient in producing secondary radiation than the more penetrating γ-rays.

A large number of substances were tested as sources of secondary rays; the results show that, generally, substances of greater density produce the greater secondary radiation, but there are exceptions, and the secondary radiation is not proportional to the density. When the secondary radiation is compared with the atomic weight, it is seen that the greater the atomic weight, the greater is the secondary radiation; the ratio is not constant, but the substances fall into groups with respect to this ratio. The radioactive substances, radium, thorium, and uranium, have high atomic weights;

the secondary radiation seems, therefore, to be closely allied to the spontaneous radiation from radioactive substances. This suggests that the activity of radium might be increased by the action of its own radiations, and Voller has obtained indications of such action.

The temperature of the substance had no effect on its power of giving off secondary radiations, nor had the degree of polish of the surface any effect.

Some experiments on the penetrating power of the secondary β-rays in order to compare it with that of primary rays gave results which show the importance of secondary effects when dealing with this type of radiation. If the absorption produced by a screen, e. g. of cardboard, is measured, the result depends very much on the position of the screen in the path of the rays; this is because the screen is a source of a radiation which travels in all directions from the part struck by the primary rays.

Whether there is great penetration by primary particles, or a successive stopping of one set and starting of another set of particles, is under further consideration. The secondary rays are not very different in penetrating power from the rays that produce them, and magnetic experiments indicated that the secondary rays contain some even more penetrating than the primary. Experiments with a magnetic field showed that the secondary rays, including those produced by γ-rays consist of negatively charged particles. W. W. Taylor.

954. Hofmann, K. A., **Gonder**, L., **Wölfl**, V. — *„Über induzierte Radioaktivität."* Ann. d. Phys., 15, p. 615—632, 1904.

955. Giesel, F. — *„Bemerkung zu der Arbeit von K. A. Hofmann usw."* Ann. d. Phys., 15, p. 1048, 1904.

Die durch Mischung von Metallen mit einem primär aktiven Stoff in Lösung induzierte Aktivität unterscheidet sich durch ihre grössere Intensität und Wirkungsdauer wesentlich von der durch Vermittelung der gasförmigen Emanation hervorgerufenen sekundären Aktivität.

Die Verff. erstgenannter Arbeit aktivierten eine Reihe von Metallen, indem sie diese mit Lösungen von Radiumsalz, Uran, Radioblei und Radiowismut mischten und darauf chemisch-analytisch trennten. Es ergab sich, dass für den Aktivitätsgrad nicht das Fällungsmittel, sondern die Natur des Metalles ausschlaggebend ist; dabei ist die Reihenfolge der Metalle, nach der Stärke der Aktivierung geordnet, bei Anwendung von Uran und Radium eine andere, als bei Anwendung von Radioblei und Radiowismut. Die α- und β-Aktivität ist verschieden übertragbar und von verschiedener Wirkungsdauer. Erstere ist durch Erhitzen schnell zu entfernen; dagegen werden beide durch chemische Umsetzungen wenig beeinflusst, so dass die Aktivität nicht nach Art eines okkludierten Gases an dem Metall haften kann. Die Verff. stellen sich das Wesen der Aktivierung daher so vor, dass von dem primär aktiven Stoffe Teilchen ausgehen, die an den aktivierbaren Atomen und Ionen haften bleiben; doch sind diese Teilchen nicht identisch mit den positiven und negativen Elektronen der α- und β-Strahlen, sondern sind ähnlich wie die gasförmigen Emanationen als zusammengesetzte Gebilde zu denken, bei deren Zerfall α- und β-Strahlen ausgesendet werden.

Herr Giesel bemerkt, dass ein Teil der beschriebenen Versuche bereits von ihm ausgeführt und mitgeteilt sei, und zitiert seine darauf bezüglichen Publikationen. Rudolf Schmidt.

956. Duane, W. — *„Sur l'ionisation produite entre des plateaux parallèles par l'émanation du radium."* C. R., t. 140, p. 786—788, 1905.

De cette Note et d'une Note précédente (27 Février 1905) l'auteur tire les conclusions suivantes:

1. Si l'on admet que la charge d'un ion est
$$e = 3{,}10^{-10}$$
unités électrostatiques on trouve que le nombre maximum d'ions de chaque signe produits en une seconde par l'unité d'émanation est
$$\frac{0{,}63}{e} = 2{,}1 \cdot 10^{9}.$$
2. Si l'énergie nécessaire pour ioniser une molécule d'air est égale à $3{,}10^{-10}$ ergs, (Stark et Langevin), l'énergie d'ionisation que peut produire l'unité d'émanation pendant sa vie est au total de $3{,}13 \cdot 10^{4}$ ergs. Cette énergie pour l'émanation dégagée par 1 gr de bromure de radium pendant une heure correspond à 2,7 petites calories, soit environ $^1/_{20}$ de la chaleur totale dégagée par le bromure de radium pendant le même temps.
3. Si l'émanation en équilibre au bout d'un temps prolongé avec 1 gr de bromure de radium est égale à celle qui occupe 0,00088 cm^3 à l'état gazeux à 0° et 760 mm de pression (Ramsay et Soddy) et si le nombre de molécules dans chaque cm^3 multiplié par la charge d'un ion est égal à $1{,}24 \cdot 10^{10}$ (Townsend), on peut en conclure qu'une molécule d'émanation produit en se détruisant 14 500 ions de chaque signe. L'énergie utilisée en produisant ces ions est égale à $4{,}4 \cdot 10^{-7}$ ergs., soit environ $^1/_{13}$ de l'énergie d'une particule α trouvée par Rutherford.

C. Marie.

957. Knoche, W. — *„Einige Messungen luftelektrischer Zerstreuung auf dem Pico de Teyde und in Puerto Orotava (Tenerife)."* Physik. ZS., 6, p. 2—4, 1905.

Aus den schwankenden mit Hilfe des Elster-Geitelschen Elektroskops angestellten Beobachtungen ist zu entnehmen, dass die luftelektrische Zerstreuung am ersteren Ort für negative Ladungen ausnehmend hoch und wohl auf die dem Krater entströmenden Solfatarendämpfe als Ursache zurückzuführen ist, während am zweiten Ort die Zerstreuung wesentlich niedriger ist und nur noch wenig polaren Charakter trägt.

A. Becker.

958. Cunningham, J. A. — *„The Cathode Fall from Hot Carbon."* Phil. Mag. (6), 9, p. 193—207, 1905.

As it was found that a platinum-wire grating electrode became soft, and finally fused at a critically interesting stage in the transformations of the discharge, the experiments, previously described (Phil. Mag., Dec. 1902, p. 684), have been continued with carbon filaments as electrodes. The potential at any point along the axis of the discharge was obtained by means of two thin platinum wire electrodes, 1 mm apart, mounted on a narrow glass tube which lay along the bottom of the discharge tube. These platinum electrodes could be moved into any desired position by means of an electromagnet acting on an iron ring fixed upon one of the expanded ends of the glass tube. This arrangement produced no noticeable disturbance of the discharge.

The cathode was heated by means of an electric current capable of variation from 0 to 6 amperes.

It was noticed that it required a larger current to maintain any given temperature while the discharge was passing, than was necessary before or after; some of the energy supplied to the cathode as a heating current is consumed in aiding the cathode to discharge negative electricity. At a low temperature, on the other hand, the starting of the discharge through the gas at once heated up the cathode to a temperature of 100° to 250°.

It was found that, with a carbon cathode, a large quantity of nitrogen was absorbed during the discharge so long as the cathode was below a bright yellow heat. At white heat, the gas began to slowly come out, but was reabsorbed when the temperature fell again.

The results of measurements with cold electrodes and small current-densities were in agreement with those of Hittorf, Warburg, and others; but with a striated positive column it was found that a sudden rise of potential took place to the cathode side of each bright band, succeeded towards the anode by a region of very small potential gradient until the next stria was reached.

Special attention was paid to the influence of increased current on the distribution of potential along the discharge. Increase of current continuously increases the steepness of the potential-gradient at the cathode, and at the same time steadily drives back the positive column towards the anode.

The curves showing the connexion between variations of the cathode Fall of Potential and changes in the current through the tube and in the temperature of the cathode, possess a remarkable general resemblance to those characteristic of all conduction through gases, where a saturation current is first obtained; on further increasing the P. D., greater conductivity is produced as the result of the ionizing collisions of the negative ions.

W. W. Taylor.

959. Massoulier, P. — „*Contribution à l'étude de l'ionisation dans les flammes.*“ C. R., t. 140, p. 1023—1024, 1905.

L'introduction de CO_2 dans la flamme d'éther qui est fortement ionisée abaisse la température mais l'intensité du courant qui passe à voltage constant augmente cependant; ce fait semble indiquer une dissociation du gaz dans la flamme dissociation qui augmente la production des ions.

C. Marie.

960. Gehrcke, E. — „*Über den Einfluss von Glaswänden auf die geschichtete Entladung in Wasserstoff.*“ Ann. d. Phys., 15, p. 509—530, 1904.

Durch Messung der Schichtlängen in Entladungsröhren verschiedenen Durchmessers findet Verf., dass die Schichtlänge nicht allein von der Stromdichte abhängt, sondern dass auch die Glaswände Einfluss auf die Schichtungen haben. Verf. erklärt dies durch Annahme der Bildung von Kathoden geringeren Potentials auf den Glaswänden und bei weiten Röhren in Partieen des Gases selbst; jede einzelne Schicht sei dann anzusehen als ein kathodisches Lichtgebilde, wie es ja die Primärkathoden zu umgeben pflegt. Durch diese Hypothese fänden auch die Tatsachen Erklärung, dass die Schichtendistanz unabhängig ist von der Länge der Röhre, und dass die Schichtenbildung nicht von der Anode ausgeht, sondern in der Richtung auf diese hin erfolgt.

Rudolf Schmidt.

961. Dieterici, C. — *„Über den Dampfdruck des Wassers bei hohen Temperaturen."* Ann. d. Phys., 15, p. 860—864, 1904.

Definiert man nach Maxwell den Nutzeffekt als das Verhältnis der geleisteten Arbeit zum gesamten Wärmeverbrauch, so erhält man aus den Beziehungen der mechanischen Wärmetheorie als Nutzeffekt eines isothermen Verdampfungsprozesses

$$E_\vartheta = \frac{A}{r} = \frac{p_s}{\vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta}}$$

(A äussere Arbeit, r totale Verdampfungswärme, p_s Sättigungsdruck, ϑ Temperatur.)

Nun ergeben Beobachtungen an Wasser zwischen den Temperaturen 150° und 365° C. die einfache Beziehung

$$\frac{1}{E_\vartheta} = \frac{4720^0}{\vartheta},$$

worin 4720° eine aus den Beobachtungen empirisch gewonnene Konstante ist.

Berücksichtigt man, dass im kritischen Zustande für normale Substanzen

$$\frac{R\,\vartheta_x}{p_x\,v_x} = 3{,}7 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_x = \frac{R}{{}^1/_2\,v_x}$$

ist, so gilt auch

$$\frac{1}{E_x} = 7{,}4.$$

Infolgedessen erhält man für Wasser die Relation

$$E_\vartheta : E_{\vartheta_x} = \vartheta : \vartheta_x,$$

da $4720 = 7{,}4 \cdot 638 = 7{,}4 \cdot \vartheta_x$

ist. Ferner folgt

$$p_s = p_x\, e^{7{,}4\left(1 - \frac{\vartheta_x}{\vartheta}\right)}.$$

Diese Formel gibt die experimentell bestimmten Werte von p_s des Wassers innerhalb der Beobachtungsfehler genau wieder; Wasser verhält sich also in hohen Temperaturen vollkommen „normal".

Für das kritische Volumen resultiert der Wert

$$v_x = 4{,}025 \text{ ccm}$$

pro Gramm Substanz. Rudolf Schmidt.

962. Chanoz, M. — *„Sur la variation de la différence de potential au contact des dissolutions miscibles d'électrolytes."* C. R., t. 140, p. 1024 à 1026, 1905.

Pour deux liquides en contact (eau pure — solution d'un électrolyte pur) la différence de potentiel entre les deux liquides est independante de la façon dont se fait le contact; en remplacant la solution pure par une solution mixte il n'en est plus de même; l'auteur donne quelques expériences a l'appui de ces considérations préliminaires. C. Marie.

963. Heilbrun, Richard. — *„Über den sogenannten Halleffekt in Elektrolyten."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 15, p. 988—1002, 1904.

Verf. untersucht, ob die elektrolytische Kupferausscheidung an drei übereinander angeordneten Kathoden durch ein magnetisches Feld beeinflusst wird. Die Versuche ergaben ein negatives Resultat. In einem zweiten Versuche sucht Verf. eine Änderung der Potentialverteilung in einem strom-

durchflossenen Elektrolyten ($CuSO_4$) durch ein magnetisches Feld mittels Sonden nachzuweisen. Eindeutige und konstante Resultate wurden auch hiermit nicht erzielt. Ein Effekt war zwar deutlich beim Einschalten des Feldes wahrzunehmen, nach weiteren Versuchen des Verf. war dieser aber einer elektromagnetischen Rotation der Flüssigkeit, nicht dem Hallphänomen zuzuschreiben. W. Kösters.

964. **Nernst,** W. und **v. Lerch,** F. — *„Über die Verwendung des elektrolytischen Detektors in der Brückenkombination."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 15, p. 836—841, 1904.

Die Verff. nutzen die beiden Eigenschaften des elektrolytischen Wellendetektors: sich momentan wieder auf die Nulllage einzustellen und auf allmählich schwächer werdende Reize allmählich schwächer anzusprechen, zu Messungen mit sehr schnellen Schwingungen in der Brückenkombination aus. Die momentane Wiedereinstellung gestattet die Verwendung des bequemen Telephons an Stelle des Galvanometers. Probemessungen von Dielektrizitätskonstanten mit Benzol als Eichflüssigkeit dokumentieren die vorzügliche Verwendbarkeit der Methode. W. Kösters.

965. **Leduc,** A. — *„Sur le diamagnétisme du bismuth."* C. R., t. 140, p. 1022—1023, 1905.

En faisant cristalliser le métal dans un champ magnétique intense chaque cristal tend à s'orienter comme s'il était libre; il en résulte dans la direction du champ un maximum de perméabilité qu'il est ensuite facile de mettre en évidence. C. Marie.

966. **Bernini,** A. — *„Über die Magnetisierung einiger Alkalimetalle."* Physik. ZS., 6, p. 109—111, 1905.

Siehe Bd. I, Ref. No. 1575. Rudolphi.

967. **Gehrcke,** E. — *„Zur Deutung der Versuche mit N-Strahlen."* Physik. ZS., 6, p. 7—8, 1905.

Der Verf. hat ein von Blondlot beschriebenes Experiment, dass die Annäherung eines Körpers an eine schwach leuchtende Fläche mit gut ausgeruhtem Auge eine Aufhellung derselben hervorbringe, wiederholt und wieder gefunden, dass hier von einer objektiven, physikalischen Erscheinung keine Rede ist, sondern dass hier eine Halluzinationserscheinung vorliegt, indem man einen nicht vorhandenen Vorgang zu beobachten glaubt, lediglich nur weil man weiss, an welchem Ort und zu welcher Zeit dieser Vorgang eintreten könnte. A. Becker.

968. **Bernoulli,** A. L. — *„Optische Reflexionskonstanten und elektromotorischer Zustand beim Chrom."* Physik. ZS., 5, p. 632—634, 1904.

Wird Chrom mit Salpetersäure passiviert, so findet sich in Übereinstimmung mit Resultaten von Michéli keine messbare Änderung des Haupteinfallswinkels für polarisiertes Licht gegenüber aktivem Chrom. Der Verf. konnte nachweisen, dass hierbei absorbierte Oxyde des Stickstoffs eine Rolle spielen, welche nur das Hauptazimut durch die Steigerung der Absorption affizieren. Beim Passivieren mit Luft oder durch eine siedende Lösung von Chinon in Benzol dagegen ergeben die optischen Messungen auch eine Änderung des Haupteinfallswinkels und damit des Grades der Elliptizität des reflektierten Lichtes und weisen hiermit hin auf die Existenz einer aus einem anders als Chrommetall brechenden Material bestehenden Deckschicht,

die wahrscheinlich Chromichromat $(Cr_2O_3)_2CrO_3$ ist, jener merkwürdige Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur nur in Flusssäure löslich ist und dabei trotzdem aus der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ebenso leicht Sauerstoff aufnimmt, als er solchen wieder abgibt. A. Becker.

969. Scarpa, O. — *„Una semplice disposizione per le osservazioni ultra microscopiche ed alcune esperienze sulle soluzioni colloidali ed i loro coaguli."* (Eine einfache Vorrichtung zu ultramikroskopischen Beobachtungen und einige Versuche über die kolloidalen Lösungen und deren Gerinnprodukte.) Arch. di Fisiol., 2, p. 322—326, 1905.

Es werden die Einzelheiten einer neuen passenden Vorrichtung zu ultramikroskopischen Versuchen und einige interessante Beobachtungen über das mikroskopische Verhalten einiger Kolloide beschrieben.

Florenz, Physiol. Lab. de Istituto di studi superiori.

M. G. Levi.

Stöchiometrie.

970. Davis, R. O. E. — *„Atomic Weight of Thorium."* Jour. of the Elisha Mitchell Scientific Society, Vol. XXI, p. 45—56, 1905.

Because of the uncertainty of the value given as the atomic weight of thorium, the author begins an investigation of it. After reviewing the older methods of determination, especially that of the sulphate, an attempt is made to devise a new method.

The material, obtained through the kindness of Dr. H. S. Miner of the Welsbach Lighting Co., Gloucester, N. J., was purified in two ways, and shown to be pure by spectroscopic examination. The tetrachloride of thorium was formed by heating a mixture of the oxide with sugar carbon in a stream of dry chlorine. An attempt was made to arrive at the equivalent by determining the chlorine precipitated by silver nitrate in absolute alcohol. After an extended examination of the solubility of AgCl in alcohol, the method was abandoned, because of the fact that the alcohol easily decomposed silver nitrate and deposited silver.

By evaporating a solution of the chloride and igniting the residue, the ratio between chloride and oxide could be obtained. But no constant results were obtained. As it was noted that three products were obtained in the formation of the chloride, the different fractions were redistilled in chlorine and called (according to Baskerville) Berzelium, Thorium, and Carolinium. Two determinations of each fraction were made by the sulphate method. The results gave values of 255, 220, and 212 for the three fractions. The conclusion is drawn that thorium appears to be complex and hence its true equivalent is not established.

University of North Carolina. Author.

971. de Forcrand. — *„Sur la valence de l'atome d'hydrogène."* C. R., t. 140, p. 764—768, 1905.

La monovalence de l'hydrogène adoptée généralement rend impossible l'explication d'un certain nombre de composés (sels doubles, combinaisons dites moléculaires, etc.) et la plupart de ces difficultés disparaîtraient si en supposait que l'atome d'hydrogène est divalent.

L'auteur rapproche ses idées sur ce point de celles émises par Friedel (Agenda du Chimiste, 1891, p. 503—514) et surtout de la théorie des

valences fractionnées de Schutzenberger (Leçons de chime générale. 1898, p. 122 et 177). C. Marie.

972. Jones, H. O. — *„A Further Analogy between the Asymmetric nitrogen and Carbon Atoms."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 135—144, 1905.

In order to gain further definite information as to the behaviour of asymmetric nitrogen compounds, as compared with that of asymmetric carbon compounds the author has studied the case if the synthesis of such asymmetric compounds. It was to be expected, if the analogy between the asymmetric carbon and nitrogen atoms in this connection were valid, that when a tertiary amine in which one of the groups contained an asymmetric carbon atom combined with an alkyl iodide so as to make the nitrogen atom asymmetric, unequal quantities of the two possible isomerides would be produced, which, not being enantiomorphously related, could be separated by ordinary processes.

If the tertiary amine were inactive, then four compounds should be formed, which would be enantiomorphously related in pairs, and would probably combine to form two externally compensated inactive compounds separable by ordinary means.

The expectation has been realised, and it has been definitely established that two compounds are produced when an active tertiary amine combines with an alkyl iodide to form an asymmetric nitrogen atom. The two compounds are called respectively α- and β-compounds, the α-compound being that which has a rotation of the same sign as the amine.

The amine used was methyl-l-amylaniline ($[\alpha]_D = 11{,}06^0$), and the asymmetric compounds obtained from it were the additive compounds with allyl and benzyl iodides.

The dextro α-allyl compound was isolated by crystallisation from alcohol: $[\alpha]_D$ in chloroform $= 21{,}8^0$, gradually falling to $3{,}1^0$ when the α- and β-isomerides are in equilibrium.

The benzyl compounds were separated by means of their camphorsulphonates. The α-compound melts at $144—145^0$ and has $[\alpha]_D$, in chloroform $= 65^0$; the β-compound melts at $131—132^0$ and $[\alpha]_D = — 18{,}8^0$. $[\alpha]_D$ in the equilibrium solution in chloroform $= 2{,}8^0$.

E. W. Lewis.

973. Wedekind, E. — *„Beiträge zur Kenntnis des asymmetrischen Stickstoffs. 19. Mitteilung über das fünfwertige Stickstoffatom."* Chem. Ber., 38, p. 1838—1844, 1905.

Salze der optisch-aktiven quartären Ammoniumbasen, die ihr Drehungsvermögen ausschliesslich dem Vorhandensein eines asymmetrischen Stickstoffatoms verdanken, erleiden — namentlich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes und von Wärme — Autorazemisation. Es war daher zu erwarten, dass die freien Ammoniumbasen noch leichter razemisiert werden, als die Salze. Durch besondere Versuche wurde nunmehr festgestellt, dass das Gegenteil der Fall ist: das bisher unbekannte α-Phenyl-benzyl-allylmethylammoniumhydroxyd büsst von seiner Drehung ($[\alpha]_D = + 75{,}53^0$, $[M]_D = + 192{,}6^0$) weder bei längerem Stehen, noch im Lichte, noch auch beim Erwärmen auf $60—70^0$ etwas ein. Erst bei längerem Kochen der wässerig-alkoholischen Lösung verringert sich das Rotationsvermögen um einen kleinen Bruchteil; hierbei tritt aber eine teilweise Zersetzung ein. Die asymmetrische Base ist also ein System von relativ unveränderlichem Drehungsvermögen. Daraus ergibt sich, dass die Analogie zwischen

aktiven Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs und solchen des asymmetrischen Stickstoffs grösser ist, als man früher vermuten konnte.

Ferner wurden Systeme mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen auf ihre Aktivierbarkeit hin untersucht: das Äthylendikonirolinium

$$C_2H_4[(C_6H_4 : C_3H_6)N(CH_3)OH]_2$$

liess sich mit Hilfe des Di-d-Kamphorsulfonates nicht spalten, wohl aber durch Vermittelung des d-Bromkamphorsulfonates ($[M]_D = + 547,7^0$). Das aus letzterem gewonnene Dibromid der asymmetrischen Base hatte die spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 31,12^0$ und die Molekulardrehung $[M]_D = + 150^0$ in wässeriger Lösung; es liegt hier die erste optisch-aktive Ammoniumbase vom Typus

$$(OH \cdot X \cdot Y \cdot Z)N - CH_2 - CH_2N - (Z \cdot Y \cdot X \cdot OH)$$

vor. Auch das Isomerieproblem von Verbindungen, welche gleichzeitig ein asymmetrisches Stickstoffatom und Kohlenstoffatom enthalten, wurde in Angriff genommen, und zwar durch Darstellung des Methyl-allyl-tetrahydrochinaldiniumhydroxydes.

(Chem. Universitätslaboratorium, Tübingen). Autoreferat.

974. Minguin, J. — „*Influence de la fonction éthylénique dans une molécule active.*" C. R., t. 140, p. 946—948, 1905.

L'augmentation du pouvoir rotatoire est très nette ainsi que le montre l'étude des succinate, fumarate et maléate d'amyle, du butyrate et du crotonate d'amyle, du succinate et du fumarate de bornyle, du butyrate et du crotonate de bornyle. C. Marie.

975. Lumsden, J. S. — „*The Physical Properties of Heptoic, Hexahydrobenzoic, and Benzoic Acids and their Derivatives.*" Trans. Chem. Soc., 87, 90—98, 1905.

From hexahydrobenzoic acid — the simplest acid containing a hexamethylene ring — obtained on reducing anisic acid, a number of derivatives were prepared, including esters, acid chloride, anhydride, amide and anilide; the physical properties of each of these substances were studied for purposes of comparison with those of corresponding derivatives of heptoic and benzoic acids, acids containing the six carbon atoms in „open-chain" form and in the form of the benzene nucleus respectively. In particular the boiling-point, molecular volume and molecular refraction have been carefully determined.

From the following table in will be seen that the properties of hexahydrobenzoic acid are in general intermediate between those of heptoic acid and benzoic acid, and similar tables are given in the paper for each derivative which has been examined, with like results:

	Acid		
	Heptoic	Hexahydrobenzoic	Benzoic
Melting point	— 10°	29°	121,5°
Boiling point	223°	232,5°	249,2°
Sp. gr. 15°/4°	0,9212	1,0480	1,1463
Molecular Volume 15° . . .	141,1	122,4	106,42
Refractive index Na/15° . .	1,42505	1,46952	1,53974
Solubility 15°	0,241	0,201	0,258
Affinity constant K	0,00131	0,00126	0,0060

It is worthy of note that the affinity constant of hexahydrobenzoic acid is very close to that of heptoic acid and considerably lower than that of benzoic acid.

In boiling-point there is a difference of about 9^0 from the heptoic to the hexahydrobenzoic series, and of about 15^0 from that to the benzoic series, the difference between the boiling-point of the acid and any particular derivative being the same in each series.

A comparison of the molecular volumes shows that a hexamethylene ring and a benzene nucleus have identical volumes, but whereas a hexamethylene ring exerts no influence on the refraction of light, the retardation by a benzene nucleus is equal to that due to six hydrogen atoms, and the molecular refractions of corresponding derivatives of benzoic and hexahydrobenzoic acids are therefore the same. E. W. Lewis.

976. Smits, A. — *„Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der Dampfspannungserniedrigung bei wässerigen Lösungen.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 33—49, 1905.

Siehe das Ref. nach der früheren Veröffentlichung in Versl. K. Akad. v. Wet. Amsterdam, Bd. I, No. 1128. Rudolphi.

977. Lespiau et **Chavanne.** — *„Liquéfaction de l'allène et de l'allylène.“* C. R., t. 140, p. 1035—1036, 1905.

L'allène

$$CH_2 = C = CH_2 \text{ fond à } -146^0.$$

La tension de vapeur du solide obtenu est d'environ 10 mm. Il bout à -32^0 sous 760 m/m;

$$T_c = +120{,}75^0.$$

L'allylène

$$CH \equiv C - CH_3 \text{ fond à } -110^0.$$

La tension est alors de 10 m/m. Il bout à $-23{,}5^0$ sous 760 m/m;

$$T_c = 129{,}5^0.$$ C. Marie.

978. Sheppard, S. E. and **Mees,** C. E. K. — *„The Molecular Condition in Solution of Ferrous Oxalate.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 189—193, 1905.

Solutions of ferrous oxalate in alkali oxalates, contain double salts such as $K_2Fe(C_2O_4)_2$, the iron being chiefly present as the complex anion

$$\overset{--}{Fe(C_2O_4)_2}$$

which is not very stable and dissociates according to the equation

$$\overset{--}{Fe(C_2O_4)_2} \rightleftarrows \underset{\text{solid}}{FeC_2O_4} + \overset{--}{C_2O_4}$$

For this dissociation it was found by solubility measurements at 20^0 that the constant $K \left(= \frac{C_{Fe(C_2O_4)_2}}{C_{C_2O_4}}\right)$ is equal to 0,81.

The formation of ferrous ions at moderate concentrations was shown by spectrophotometric measurements to be negligibly small.

The addition of acids to the solution results in the precipitation of ferrous oxalate, free oxalate ions being removed:

$$\overset{--}{C_2O_4} + 2\overset{+}{H} \rightleftarrows H_2C_2O_4.$$

The absorption spectrum of the solution at three concentrations is given. Absorption is unilateral, increasing uniformly towards the violet end of the spectrum. E. W. Lewis.

979. Wegscheider, Rudolf und **Walter,** Heinrich. — *„Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen.“* Mon. f. Chem., Bd. 26, p. 685 bis 725, 1905.

Walter hat (meist pyknometrisch) Dichtebestimmungen an konzentrierteren Lösungen von Na_2CO_3 und NaHO, sowie an Lösungen beider Stoffe bei 60° und 80°, an gemischten Lösungen auch nach der Pipettenmethode bei 11,5° ausgeführt.

Wegscheider hat diese Versuche berechnet. Die Dichten wurden als Summe der Dichte des Wassers bei derselben Temperatur und einer Funktion des Gehaltes und der Temperatur ausgedrückt. Der Gehalt wurde sowohl in Form der Gewichtsprozente, als auch in Form der Normalitäten bei der Versuchstemperatur eingeführt.

Für Sodalösungen ergab sich aus den Versuchen von Walter bei 60 und 80°, sowie aus der Lungeschen Tabelle für 30°

$$d_t = d^t{}_w + (0{,}05534 - 0{,}0001273\, t + 0{,}0^6867\, t^2)\, N_t - (0{,}0012244 - 0{,}0^5859\, t + 0{,}0^7507\, t^2)\, N^2{}_t$$

und

$$d_t = d^t{}_w + (0{,}0111726 - 0{,}0^43918\, t + 0{,}0^6232\, t^2)\, P + (0{,}0^416956 + 0{,}0^67292\, t - 0{,}0^8478\, t^2)\, P^2,$$

wo d_t die Dichte der Lösung bezogen auf Wasser von 4° bei der Temperatur t, $d^t{}_w$ die Dichte des reinen Wassers bei derselben Temperatur, N_t die Normalität bei der Temperatur t, P den Prozentgehalt bedeutet. Diese Formeln wurden mit den Tabellen von Lunge für 15° und 30°, mit den Dichtebestimmungen von Walter, Kohlrausch und Hallwachs und Bremer, sowie mit den Versuchen über die Wärmeausdehnung von Gerlach verglichen. Sie stellen die Beobachtungen von 30° aufwärts auf ± 0,001 dar. Bei tieferen Temperaturen steigen die Abweichungen bei der ersteren Formel bis 0,002, bei der zweiten bis 0,004. Die Lungesche Tabelle für die Abhängigkeit der Dichten von der Temperatur weicht von der Formel auch bei höherer Temperatur ab (bis 0,005).

Ähnlich erhält man für kohlensäurefreie Natronlauge nach den Versuchen von Walter und Pickering

$$d_t = d^t{}_w + (0{,}04405 - 0{,}0^4791\, t + 0{,}0^6469\, t^2)\, N_t - (0{,}001081 - 0{,}0^5370\, t + 0{,}0^839\, t^2)\, N^2{}_t$$

und

$$d_t = d^t{}_w + (0{,}0116027 - 0{,}0^425111\, t + 0{,}0^610222\, t^2)\, P + (0{,}0^56746 - 0{,}0^614474\, t + 0{,}0^834553\, t^2)\, P^2.$$

Die Formeln gelten von 0—25 % NaHO (bis 8-normal). Auch sie werden mit anderen vorliegenden Angaben verglichen.

Die Dichten von Lösungen, die NaHO und Na_2CO_3 enthalten, lassen sich annähernd aus den Dichten reiner Soda- und Ätznatronlösungen von gleichem Gesamttiter oder gleichem Gesamtprozentgehalt nach der Mischungsregel berechnen. Unter Berücksichtigung der kleinen Abweichungen von diesen Beziehungen wurden Formeln für die Dichten der gemischten Lösungen aufgestellt, bezüglich derer auf das Original verwiesen sei.

Wegscheider.

980. Saposchnikow, A. — *„Swojstwa smjesej azotnoj kisloty ud. w. 1,4 s chimičeski čistoj siernoj kislotoj.“* (Eigenschaften der Gemische von Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4 mit chemisch reiner Schwefelsäure.)

Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 669—671, 1904. Sitz.-Prot. russ. phys. Ges., 14, p. 15—16, 1905.

Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4 findet in Gemischen mit konzentrierter Schwefelsäure Anwendung zur Darstellung salpetersäurearmer, löslicher Nitrozellulosen, sowie auch anderer Explosivstoffe. Daher wurde sie einer besonderen Untersuchung, und zwar in derselben Richtung, wie auch die Salpetersäure vom sp. Gew. 1,48, unterzogen.

1. Dampfdruck und Zusammensetzung der Dämpfe. Der Dampfdruck der Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4 ist an und für sich sehr gering: 1,9 mm. Der Stickstoffgehalt des Dampfes beträgt 19,32 %, was naturgemäss mit dem Umstand zusammenhängt, dass die Salpetersäure von oben angegebener Dichte nur 65,3 % HNO_3 und 34,5 % H_2O enthält. Eine Hinzufügung der Schwefelsäure vergrössert stetig den Dampfdruck; bei einem Gehalt von 58—59 % Schwefelsäure erreicht der Dampfdruck des Gemisches einen Maximalwert von 23,5 mm. Später fällt wieder der Dampfdruck rapid und nähert sich der 0. Die Zusammensetzung der Dämpfe über den Gemischen mittlerer Konzentration entspricht reiner Salpetersäure. Nur wenn der Gehalt an Schwefelsäure 75—80 % übersteigt, wird der Stickstoffgehalt des Dampfes grösser, was durch eine Zerlegung der Salpetersäure unter Bildung von N_2O_5 bedingt wird. Was den Einfluss des Wassers auf diese Gemische anbetrifft, so hat der Versuch gezeigt, dass eine geringe Zugabe des Wassers den Dampfdruck der Salpetersäure über den Gemischen deutlich verringert; nur bei einem Gehalt von 70 bis 80 % Schwefelsäure erlangen die Gemische eine genügende Stabilität; daher entsprechen die für den Nitrierungsprozess geeignetsten Gemische diesem Konzentrationsbereich.
2. Spezifisches Gewicht. Die Änderungen des spezifischen Gewichts in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische werden durch eine reguläre Linie, welche sich einer Geraden nähert, ausgedrückt. Aber auch in dieser Kurve lässt sich ganz deutlich ein Maximum bemerken, und zwar bei einem Gehalt von 10 % Salpetersäure und 90 % Schwefelsäure. Daher erfährt das sp. Gew. der Schwefelsäure (1,8441) durch Hinzufügung von Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4 zuerst eine Vergrösserung, und nachdem es den höchsten Wert: 1,8615 erreicht hat, beim weiteren Hinzufügen — eine Verringerung.
3. Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung wird wiederum durch eine ziemlich komplizierte Kurve ausgedrückt, welche ein Minimum bei einem Gehalt von 35 % Salpetersäure und 65 % Schwefelsäure und ein Maximum für ein Gemisch von 10 % Salpetersäure und 90 % Schwefelsäure aufweist. Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

981. Saposchnikow, A. — „*Uprugost' parow azotnoj kisloty w wodnych rastworach.*“ (Der Dampfdruck der Salpetersäure in wässerigen Lösungen.) Sitz.-Prot. d. russ. phys.-chem. Ges., 14, p. 16—17, 1905.

Bei dieser Untersuchung wurde dieselbe Methode angewandt, wie bei der Untersuchung der Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, unter gleichzeitiger Bestimmung der Dampfdrucke und der Zusammensetzung der Dämpfe. Bei der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des Dampf-

drucks von der Zusammensetzung der Gemische erhält man eine stark konkave Kurve: schon eine Hinzufügung von 20 % verringert den Dampfdruck der Salpetersäure um 80 % seines ursprünglichen Wertes. So beträgt der Dampfdruck der Salpetersäure vom sp. Gew. 1,52—46 mm, hingegen der Dampfdruck einer Salpetersäure vom sp. Gew. 1,45 mm nur 9 mm. Ein derartiger Charakter der Kurve weist auf eine beträchtliche Verringerung der Anzahl der Molekeln in der Volumeneinheit hin, was durch Bildung einer Reihe verschiedener Hydrate hervorgerufen wird. Bei einem Gehalt der Gemische von 40—50 % Wasser wird der Partialdruck der Salpetersäure äusserst gering.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

982. **Jones,** Harry C. and **Bassett,** H. P. — „*The Approximate Composition of the Hydrates Formed by Certain Electrolytes in Aqueous Solutions at Different Concentrations. (Tenth Communication.)*“ Amer. chem. Journ., 33, p. 534—586, 1905.

The chief aim of this paper is to calculate as closely as possible the composition of the hydrates formed by a number of electrolytes when dissolved in water.

Various lines of evidence bearing upon the hydrate theory are pointed out, and especially the relation between water of crystallization and lowering of the freezing-point.

In order to calculate even the approximate composition of the hydrates formed, it is necessary to determine the freezing-point lowering, the conductivity and the density of every solution.

Results are published in this paper for the following substances; calcium chloride, calcium bromide, strontium bromide, barium bromide, magnesium chloride and bromide, manganese chloride and nitrate, cobalt chloride and nitrate, nickel chloride and nitrate, copper chloride and nitrate, and sulphuric acid.

The difficulties encountered in calculating even the approximate composition of the hydrates are pointed out. Some assumptions are involved that hod only approximately. Yet, it is possible to calculate the composition of the hydrates with a fair approximation.

The amount of water held in combination increases with the concentration of the solution, as would be expected from the law of mass action. The number of molecules of water in combination with one molecule of the dissolved substance frequently increases from the most concentrated to the most dilute solution. With some substances, however, it passes through a well-defined maximum; while in still other cases it reaches a maximum value, which then remains constant with further increase in the dilution of the solution. All of these cases will be discussed in the next paper on this subject, which will appear in the october number of the american chemical Journal.

It is pointed out that the hydrates formed in solution are not stable compounds, especially at elevated temperatures. Practically all of the water can he removed from such solution at the boiling-temperature except that with which the salt crystallines at that temperature.

A new line of evidence bearing upon the hydrate theory, is pointed out. The decrease in water of crystallization with rise in temperature, is shown to hase a direct searing upon the theory in hand.

It is shown to be highly probable that both ions and molecules form hydrates.

The difference between the Jones theory of hydrates and the old view of Mendeléeff is clearly shown, and stress is laid upon this difference. According to the view of Mendeléeff a compound forms a few definite compounds with water. According to the theory advocated in these papers a dissolved substance forms a series of compounds with water, varying in composition all the way from one or a few molecules of water up to a very large number — the composition, for any given substance, depending upon the concentration of the solution. This is exactly what we would expect from the law of mass action.

There is thus no close resemblance between the old and the new hydrate theory. Author (Harry C. Jones).

983. Rossi, G. und **Scarpa,** O. — *„Sulla viscosità di alcuni colloidi inorganici."* (Über die Viskosität einiger anorganischer Kolloide.) Arch. di Fisiol., 2, p. 246—250, 1905.

Aus Versuchen über die Ausflusszeit von Eisenhydratlösungen aus einem Kapillarrohr geht folgendes hervor:

1. Die Ausflusszeit nimmt nach allmählichem Durchgang der Flüssigkeit durch das Rohr manchmal zu.
2. Die Ausflusszeit einer Mischung von Kolloiden kann unter der mittleren Ausflusszeit der Komponenten liegen, obwohl beide elektropositiv sind.
3. Fügt man Nichtelektrolyte (Glukose) hinzu und drückt man die Viskosität als Funktion der Konzentration des Nichtelektrolytes aus, so findet man ein Minimum.

Physiol. Lab. des Istituto di studi superiori, Florenz.

M. G. Levi.

984. Patterson, T. S. and **Taylor,** F. — *„The Influence of Solvents on the Rotation of Optically Active Compounds. Part VII. Solution-volume and Rotation of Menthol and Menthyl Tartrates."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 122—135, 1905.

The results obtained, and detailed in the paper, on comparing the rotations in ethyl alcohol, benzene and nitrobenzene, with the corresponding values for molecular-solution-volume of menthol, l-menthyl d-tartrate, and l-menthyl diacetyl-d-tartrate, are, on the whole, confirmatory of the suggestion that these two phenomena are closely allied to one another.

In the following table figures are given which bring out the relationship, those under

a) referring to menthol, under
b) to l-menthyl d-tartrate, and under
c) to l-menthyl diacetyl-d-tartrate:

Solvent	Total rotation-change due to solution			Total volume-change due to solution		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
Ethyl alcohol .	+ 0,48°	+ 22,7°	+ 12,0°	— 0,96 cc	— 7,0 cc	— 8,6 cc
Nitrobenzene .	— 3,62	+ 12,5	+ 30,0	+ 3,24	+ 5,0	— 5,0
Benzene . . .	— 6,82	— 39,0	— 17,5	+ 6,58	+ 6,8	— 3,1

For menthol the facts are in complete agreement with theory. With menthyl tartrate in benzene, the relationship between the two variables is

anomalous, and in the case of menthyl diacetyltartrate, in alcohol and benzene the relationship, although in agreement with theory to the extent that contraction brings about increased rotation, is not quantitative.

Of the nine examples studied, therefore, contraction produced increased rotation in four instances, expansion caused diminished rotation in three instances, contraction accompanied diminished rotation in one case, and expansion accompanied increased rotation in another. Seven out of the nine are therefore in agreement with theory.

The investigation has also brought out the fact that the variation of rotation due to a given percentage change of volume is greater the larger the active molecule.

The possibility of calculating rotation-change in solution from that in the homogenous condition is indicated. Thus, calculation in the case of menthol, with the aid of the expression: —

$$[M]_D^{20^\circ} \text{(soln.)} = [M]_D^{20^\circ} \text{(homog.)} + 0{,}97^\circ \, dv$$

where dv is the change of volume for a particular solvent and 0,97° the average increase in rotation for unit alteration in volume, gave the following numbers:

Solvent	dv	$[M]_D^{20^\circ}$ solution — Calculated	Found
Alcohol . .	— 0,96 cc	— 78,1°	— 77,7°
Benzene . .	+ 6,58 „	70,8	70,4
Nitrobenzene	+ 3,24 „	74,1	73,6

E. W. Lewis.

985. Patterson, T. S. — *„The Influence of Solvents on the Rotation of Optically Active Compounds. Part VIII. Ethyl Tartrate in Chloroform.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 313—320, 1905.

Walden, in his lecture „Über das Drehungsvermögen optisch-activer Körper“ (Ber. 38, p. 345, 1905), has given a few values for the rotation of ethyl tartrate in chloroform.

The author has therefore published the results of a more extensive series of observations made by himself some time ago, and discussed them in connection with the views expressed by Walden in his lecture.

So far as the influence of temperature change is concerned, solution in chloroform has no very striking effect, but the influence of varying concentration is very much more marked, the specific rotation of the ester being reduced to half value by the addition of 20% of the solvent.

It is shown that the variation of rotation is in agreement with the change in solution-volume of the dissolved tartrate.

The following table shows the relationship, for ethyl tartrate in three solvents:

Solvent	$[\alpha]_D^{20^\circ}$ (infinite dilution)	M.S.V.$^{20^\circ}$ (infinite dilution)
Methyl alcohol	+ 11,5°	159,3 cc
Benzene	+ 6,1	175,1 „
Chloroform	— 3,2	177,5 „

E. W. Lewis.

986. Feliciani, C. — *„Über die Wärmeleitfähigkeit des Stickstoffdioxyds sowie einige Bemerkungen zu einer Arbeit des Herrn Nernst.“* Physik. ZS., 6, p. 20—22, 1905.

Vgl. Ref. No. 825, Bd. I. Rudolphi.

Chemische Mechanik.

987. **van't Hoff**, J. H. — *„Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XLII. Die Bildung von Glauberit.“* Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wissensch., Berlin, p. 478—483, 1905.

Die Bildung von Glauberit nach der Gleichung

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = CaNa_2(SO_4)_2 + 12H_2O$$

vollzieht sich, wie im Dilatometer nachgewiesen worden ist, schon bei 29°.

Im allgemeinen wird diese Erscheinung durch das Auftreten einer labilen Zwischenverbindung „Natriumsyngenit“, der die Formel

$$Na_2Ca(SO_4)_2H_2O$$

erteilt wird, getrübt. Fremde Salze erniedrigen die Bildungstemperatur des Glauberites, die unterste Grenze dürfte, bei Anwesenheit von Chlornatrium, Glaubersalz und Astrakanit, unweit 10° liegen.

Die Bildungstemperatur des Natriumsyngenites liess sich im Beckmann zu 30,2° bestimmen.

Es wird noch auf die Erscheinung aufmerksam gemacht, dass derselbe Körper in verschiedenen Fällen die Bildungstemperatur um gleichviel herabdrückt. D'Ans.

988. **Mueller**, P., mitgeteilt von **Abegg**, R. — *„Ein Vorlesungsversuch über gegensätzliche Löslichkeitsbeeinflussung.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 3, 1905.

Die gegenseitigen Löslichkeiten von i-Butylalkohol und Wasser haben gegensätzliche Temperaturkoeffizienten, so daß sich in einem im Gleichgewicht befindlichen i-Butylalkohol-Wasser-System beim Abkühlen die alkoholische, beim Erwärmen die wässerige Phase trübt. Diese Erscheinung ist so auffallend, dass sich ihre Vorführung als Vorlesungsversuch eignet. Aus der Veränderung der betreffenden Löslichkeiten mit der Temperatur folgt, dass sich Wasser in i-Butylalkohol endotherm, i-Butylalkohol hingegen in Wasser exotherm löst. E. Abel.

989. **Farmer**, R. C. and **Warth**, F. J. — *„The Affinity Constants of Aniline and its Derivatives.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1713—1726, 1904.

The method employed in this investigation was that described by one of the authors (Trans. Chem. Soc., 79, p. 863, 1901) as used for the determination of the hydrolysis of salts of weak acids with strong bases, viz. the partial extraction of the weak acid from the aqueous solution by means of benzene.

A number of advantages are claimed for the use of the method, amongst them being its applicability to

1. sparingly soluble organic compounds,
2. strongly coloured solutions,
3. solutions in which a slight decomposition interferes with titrations,
4. salts which are hydrolysed to the extent of nearly 100 per cent. in solution.

The percentage hydrolysis is calculated by the aid of the following formulae:

$$\text{I.} \quad km_4 = \frac{c\,[c_1 - c_2 + c\,(1 + qF)]}{c_2 - c\,(1 + qF)}$$

II. $m_1^2 = km_4 (c_2 - m_1)$.
III. Percentage hydrolysis $= 100\ m_1/c_2$.
where

c_1 = original concentration of hydrochloric acid,
c_2 = original concentration of weak base,
c = concentration of free base in aqueous layer,
F = coefficient of distribution of base between benzene and water,
q = volume of benzene employed per litre of water.

The following values were obtained:
Temperature 25 ^{0}.

Base	Ratio of distribution between benzene and water	Percentage hydrolysis of hydrochloride at v_{32}	$\frac{x^2}{(1-x)v}$ (mean)	Affinity constant of free base.
Aniline	10.1	2,7	$2,25 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-10}$
o-Toluidine	13,4	7,0	$1,62 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-11}$
m- „	19,1	3,6	$4,10 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-10}$
p- „	24.1	1,8	$1,05 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-9}$
o-Nitraniline . . .	64,0	98,6	2,1	$5,6 \times 10^{-15}$
m- „	23,3	28,6	$3,01 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-12}$
p- „	9,0	79,6	$9,58 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^{-13}$
p-Chloroaniline . .	83	5,1	$8,56 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-10}$
p-Bromoaniline . .	132	5,9	$1,14 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-10}$
p-Anisidine	6,0	1,6	$8,08 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-9}$
p-Nitrosomethylaniline	3,27	4,7	$7,29 \times 10^{-5}$	$1,63 \times 10^{-10}$
p-Nitrosodimethylaniline	51,3	4,3	$6,09 \times 10^{-5}$	$1,95 \times 10^{-10}$
o-Aminobenzoic acid	—	40,1	$8,45 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-12}$
o-Phenylenediamine .	0,549	3,3	$3,60 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-10}$
Acetanilide	1,653	99,8	(19)	—
Aceto-o-toluidide . .	1,516	99,7	(11)	—
α-Naphthylamine . .	252	6,0	$1,20 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-11}$
β- „ . .	279	4,2	$5,83 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-10}$
Aminoazobenzene . .	3170	18,1	$1,25 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-12}$

E. W. Lewis.

990. Pavlow, P. — *„Über die Abhängigkeit zwischen der Kristallform und dem Zustand der Lösung."* ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 555 bis 561, 1905.

Auf Grund der (ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 189—205) vom Verf. angestellten Betrachtungen über das thermodynamische Potential verschiedener Flächen eines Kristalles und der Theorie gesättigter Lösungen vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes kommt der Verf. im wesentlichen zu folgenden Schlussfolgerungen.

Aus verschieden konzentrierten gesättigten Lösungen, wie sie durch verschiedene Lösungsgenossen bedingt werden, kristallisieren Kristalle mit verschiedenen Flächen. Ebenso wird auch das Lösungsmittel einen Einfluss ausüben.

In konzentrierteren Lösungen sollen sich an den Kristallen Flächen mit höherem thermodynamischen Potential bilden. D'Ans.

991. Kurnakow, N. S. und **Zemčužny,** S. F. — *„Izomorfizm sojedinenij kalija i natrija."* (Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen.) Sitz.-Prot. russ. phys.-chem. Ges., 14, p. 13—15, 1905.

Die Kalium- und Natriumsalze liefern bei gewöhnlicher Temperatur keine isomorphen Salze. Lässt man z. B. aus einer Lösung, welche Kaliumchlorid und Natriumchlorid nebeneinander enthält, Chlornatriumkristalle sich abscheiden, so enthalten die letzteren nur Spuren des Kaliumsalzes, welche — nach Krickmeyer — nur mit Hilfe des Spektroskops konstatiert werden können. Auf Grund dieser Angaben betrachtet man gewöhnlich die Salze des K (und auch des Rb und Cs) als nicht isomorph mit den entsprechenden Natriumsalzen, trotz der Ähnlichkeit in der Zusammensetzung and in Kristallform. Indessen ist durch die Beobachtungen von Ostwald und von N. N. Beketow festgestellt, dass die Lösungswärme eines Gemisches von KCl + NaCl durch das vorhergehende Schmelzen beträchtlich geändert wird. Auch die Schmelzkurven der Gemische von $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ und von $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ — welche von Le Chatelier erhalten wurden — legen den Schluss nahe, dass sich die Komponenten aus den Schmelzen nicht in reinem Zustande ausscheiden.

Eine Untersuchung der Schmelzen von NaCl + KCl unter Anwendung des selbstregistrierenden Pyrometers lieferte ein Diagramm, welches für isomorphe Gemische gilt, und zwar für den Fall, wo die beiden Komponenten ineinander unbegrenzt löslich sind. Die Schmelzkurve bildet eine stetige Linie mit einem Minimum bei 51 Mol. % NaCl und 672°. Beim Erstarren der flüssigen Schmelze kommt kein Stillstand im eutektischen Punkte vor; das Ende der Kristallisation äussert sich in einem scharfen Knick der Abkühlungskurve. In dem Masse, wie sich der Gehalt der Schmelze 51 % NaCl nähert, vermindert sich stetig der Unterschied zwischen der Anfangs- und Endtemperatur des Erstarrens; die 51 %ige Schmelze erstarrt zu einem homogenen Ganzen.

Reine NaCl und KCl geben bei ihrem Abkühlen gar keine Andeutung von Polymorphie. Hingegen weisen die Schmelzen der Gemische in festem Zustand eine ganze Reihe deutlich ausgesprochener Punkte, in denen die Temperatur konstant bleibt, auf. Am meisten ausgeprägt ist ein Anhalten bei 407—410° und bei einem Gehalt von 35—40 Mol. % NaCl. In dem Masse, wie der Gehalt an KCl oder an NaCl in der Schmelze wächst, wird die Intensität des Konstantwerdens des Thermometers schwächer, und die Temperatur, bei welcher das Thermometer konstant bleibt, wird erniedrigt. Die extremen Grenzen, in welchen noch eine Verlangsamung im Gang des Thermometers beobachtet werden konnte, entsprechen 20 Mol. % NaCl bei 372° und ca. 70,7 Mol. % NaCl bei 300°.

Die oben besprochenen Erscheinungen weisen auf einen Zerfall der isomorphen Gemische beim Abkühlen. Eine auschauliche Bestätigung hiervon liefert das äussere Ansehen eines geschmolzenen und abgekühlten Gemisches; es stellt eine weisse emailleartige Masse, welche durch „Auseinanderkristallisieren" der festen Lösung in die einzelnen Komponenten entstanden zu sein scheint, dar. Natriumchlorid und Kaliumchlorid liefern, einzeln genommen, nach dem Schmelzen völlig durchsichtige, homogene Stoffe.

Der Zerfall der festen Lösungen in dem untersuchten binären System erinnert an die Entmischung einer flüssigen Lösung beim Abkühlen, z. B. bei Phenol und Wasser. Für die Mischkristalle wurde dieser Fall von Roozeboom vorhergesehen, aber bisher noch nicht realisiert.

Die Abkühlungskurven im System $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ zeigen gleichfalls eine vollständige Mischbarkeit der Komponenten beim Erstarren der flüssigen Schmelze. Hier werden jedoch die Verhältnisse durch die Bildung eines Doppelsalzes, $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$, kompliziert, welches aus den festen Lösungen bei 418° gebildet wird. Ausserdem weisen beide Sulfate beim Abkühlen deutlich ausgedrückte Übergangspunkte bei 253° (Na_2SO_4) und bei 610° (K_2SO_4) auf. Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

992. Kurnakow, N. S. und **Zemčužny,** S. F. — *„Twerdyje rastwory galoidnych solej kalija i natrija."* (Feste Lösungen der Halogensalze des Kaliums und des Natriums.) Sitz.-Prot. d. russ. phys.-chem. Ges., 14. p. 29—30, 1905.

Kaliumbromid + Natriumbromid und Kaliumjodid + Natriumjodid liefert beim Erstarren, analog wie die Chloride, eine kontinuierliche Reihe isomorpher Mischkristalle. Im System: KBr + NaBr tritt ein Minimum der Schmelzkurve bei 633° und 54 Mol. % NaBr auf, im System; KJ + NaJ — bei 586° und bei 58—59 Mol. % NaJ.

Beim weitern Abkühlen der erstarrten Schmelzen beobachtet man keine „Anhaltepunkte", welche auf einen Zerfall der festen Lösungen hindeuten würden. Damit hängt es zusammen, dass die Lösungswärme einer Schmelze aus gleichen molekularen Mengen von KBr und NaBr sich beträchtlich von der Lösungswärme eines Gemenges gleicher Zusammensetzung unterscheidet (im ersten Fall 1912 cal., im zweiten 2624 cal. auf 100 Mole Wasser). Dasselbe bezieht sich auch auf das System KJ + NaJ (Schmelze 1317 cal., Gemenge: 1720 cal.). Es geht daraus hervor, dass die festen Lösungen: KBr + NaBr und KJ + NaJ sich beträchtlich unterkühlen lassen. Nach Krickmeyer scheiden sich KBr und NaBr aus Lösungsgemischen einzeln in reiner Form ab.

Die Fluoride des Kaliums und des Natriums bilden keine kontinuierliche isomorphe Reihe. Die Schmelzkurve besteht in diesem Fall aus zwei Linien, welche sich im eutektischen Punkt bei 695° und bei 40 Mol. % NaFl schneiden. Die mit dem Registrierapparat erhaltenen Abkühlungskurven deuten auf die Existenz fester Lösungen von NaF in KF hin, deren Konzentration bei der eutektischen Temperatur, 695° bis 12 Mol. % NaF reicht Die Löslichkeit des KF in NaF ist sehr unbedeutend. Auf diese Weise sind unter allen Halogensalzen des Kaliums und des Natriums es die Fluoride, bei denen die Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, am wenigsten ausgeprägt ist. Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

993. Dimroth, O. — *„Über desmotrope Verbindungen. Zweite Abhandlung."* Liebigs Annal. d. Chem., 338, p. 143—182, 1905.

Im Anschluss an die Veröffentlichung über die desmotropen Formen des 1-Phenyl-5-oxy-1-, 2-, 3-triazol-4-karbonsäuremethylesters*) wurde die Umlagerungsgeschwindigkeit ähnlicher Körper gemessen, welche sich von dem Objekt der früheren Untersuchung lediglich durch Eintritt von Methyl bezw. Brom in die Phenylgruppe unterscheiden. Die Enole sind wiederum farblos und haben ausgeprägten Säurecharakter; ihre Azidität steht im folgenden Verhältnis:

Tolylderivat	Phenylderivat	p-Bromphenylderivat
100 K = 1,0	1,5	2,0

*) Vgl. Liebigs Ann. d. Chem., 335, p. 1 ff., 1904.

Auch die aus den Estern durch Verseifung gewonnenen Säuren existieren in desmotrop-isomeren Formen, und zwar verhalten sich die Enolsäuren wie zweibasische Säuren. Die Enolester lagern sich beim Schmelzen momentan, in Lösungsmitteln mit wechselnder Geschwindigkeit in die gelben Ketoester um, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist (in derselben bezeichnet K_{Tol}, K_{Ph} und K_{Brph} den in einer Minute umgewandelten Bruchteil des vorhandenen Enols für den Tolyl-, Phenyl- und Bromphenyloxytriazolkarbonsäureester).

Lösungsmittel	Temperatur	K_{Tol}	K_{Ph}	$\frac{K_{Ph}}{K_{Tol}}$	K_{Brph}	$\frac{K_{Bph}}{K_{Tol}}$
Methylalkohol	25°	0,00444	0,00529	1,19	0,0226	5,09
Äthylalkohol	25°	0,00944	0,01017	1,08	0,0458	4,85
Aceton	25°	0,0470	0,0527	1,12	0,19	4,04
Wasser (v = 150 l)	50°	0,00091	0,0010	1,10	—	—
Wasser (v = 500 l)	50°	—	0,00041	—	0,0017	4,15

Die Konstanten sind nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

erhalten worden; die Ausführung der Geschwindigkeitsmessungen geschah nach der früher angegebenen analytischen Methode. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Ketisierungsgeschwindigkeit ist bei allen drei Verbindungen annähernd derselbe; am langsamsten verläuft dieselbe in wässeriger Lösung, es folgen Methyl- und Äthylalkohol. In Azeton ist die Reaktionsgeschwindigkeit 9—10 mal so gross als in Methylalkohol. Die Bromphenylverbindung lagert sich am schnellsten um, und zwar 4—5 mal so rasch als die Tolylverbindung.

Der Einfluss der Temperatur ist aus folgender Tabelle zu ersehen (in derselben bedeuten K_0 und K_{25} die Geschwindigkeitskonstante bei 0° und 25°).

Umlagerungsgeschwindigkeit in Äthylalkohol

	K_0	K_{25}	$\frac{K_{25}}{K_0}$
Tolyl	0,00017	0,00944	55,5
Phenyl	0,000195	0,01017	52,2
Bromphenyl	0,00099	0,0458	46,2

Die Steigerung der Temperatur von 0° auf 25° erhöht die Geschwindigkeit in allen Fällen ausserordentlich; Bromphenyloxytriazokarbonsäureester mit der grössten Ketisierungsgeschwindigkeit besitzt den kleinsten Temperaturkoeffizienten.

Bei den neuen Desmotropen wird in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol ein Gleichgewichtszustand erreicht (in noch schlechter dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Azeton, Äther und Chloroform verläuft die Umwandlung praktisch zu Ende). Es liessen sich nur die Gleichgewichtskonstanten in Methyl- und Äthylalkohol bestimmen. Die folgenden Zahlen geben das Verhältnis $\frac{\text{Enolester}}{\text{Ketoester}}$ an.

	Tolyl	Phenyl	Bromphenyl
Methylalkohol	$\frac{1}{120}$	$\frac{1}{150}$	$\frac{1}{555}$
Äthylalkohol	$\frac{1}{230}$	$\frac{1}{300}$	?

Hieraus ergibt sich, dass der Enolester im Gleichgewicht umsomehr zurücktritt, je grösser seine Ketisierungsgeschwindigkeit ist. Bei der Bromphenylverbindung ist das Verhältnis von Enol zu Keto auf etwa 1 : 1100 zu taxieren; für diese minimale Enolmenge versagte indessen die analytische Methode.

Da die Gleichgewichtskonstante durch den Quotienten der beiden reziproken Umwandlungsgeschwindigkeiten dargestellt wird, so kann die — bisher unbekannte — Enolisierungsgeschwindigkeit durch eine einfache Rechnung (Multiplikation der Konstante für die Ketisierungsgeschwindigkeit mit der Gleichgewichtskonstante) ermittelt werden. Danach ist die

Umlagerungsgeschwindigkeit: Keto ⟶ Enol bei 25°

	Tolyl	Phenyl	Bromphenyl
Methylalkohol	0,000037	0,000035	0,000040
Äthylalkohol	0,000041	0,000034	—

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Ketoester enolisiert, ist also bei allen drei Verbindungen und in den beiden Lösungsmitteln nahezu dieselbe. Während die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Enolester in den Ketoester wandelt, sehr stark beeinflusst wird sowohl durch Eintritt von Substituenten in die Molekel der desmotropen Verbindung, wie auch durch die Natur des Lösungsmittels, in welchem die Umwandlung stattfindet, ist der umgekehrte Vorgang — Enolisation des Ketoesters — nahezu frei von diesen Einflüssen. Ferner ergibt sich, dass die Stabilität der Enole mit zunehmender Azidität abnimmt, ein Resultat, das im Gegensatz zur Claisenschen Regel steht, dass „nämlich die Neigung zur Bildung der Hydroxylform um so mehr hervortritt, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Azylreste sind". Die Desmotropieerscheinungen sind demnach komplizierter, als man früher glaubte.

Tübingen, Chem. Univ.-Labor. Wedekind.

994. Galeotti, G. — *„Über die Gleichgewichte zwischen Eiweisskörpern und Elektrolyten. I. Gleichgewichte im System Eieralbumin, Ammoniumsulfat, Wasser."* ZS. f. physiol. Chem., XLIV, 5./6. H., p. 461—471, 1905.

Als Fortsetzung der Arbeit über die chemischen Gleichgewichte, die bei den Proteïn- und Metallsalzlösungen auftreten (cf. Phys.-Chem. Centrbl., I, No. 483) untersucht Verf. die Präzipitationserscheinungen der Eiweisskörper durch Neutralsalze. Die Fällung des Eieralbumins durch $(NH_4)_2SO_4$ ist vollkommen reversibel; sie beginnt bei einer bestimmten Grenzkonzentration des Salzes und nimmt mit steigendem Salzzusatz zu; in salzgesättigter Lösung ist kein Eieralbumin mehr gelöst. Der Niederschlag besteht bloss aus Eiweiss und zwar einer einzigen Art von Eieralbumin.

Die Lösungen, welche mit einer festen Phase von Albumin im Gleichgewicht stehen, werden von den Punkten einer Isotherme dargestellt, die in bezug auf das Feld, in dem sie sich erstreckt, für die Temperatur von 15° C. das Problem des Gleichgewichtes dieser Systeme graphisch löst. Für irgend ein gegebenes System kann man durch Betrachtung des Punktes,

welcher das System im Dreieck darstellt, sofort bestimmen, ob es aus einer Lösung besteht, welche als solche sich halten wird, oder sich in 2 Phasen, Albumin und Lösung trennen wird. Auch die Konzentration dieser letzteren Lösung lässt sich aus der Konjugationsgeraden ermitteln.

Mitunter entstehen beim Mischen von Eieralbumin mit genügend konzentrierten $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen labile Systeme, indem die erst klaren Lösungen sich erst nach einiger Zeit in die feste und flüssige Phase trennen. Das Feld dieser labilen Systeme lässt sich ebenfalls durch zwei Isothermen begrenzen, so dass man sofort feststellen kann, wird in einem gegebenen System ein Niederschlag sofort, nach einiger Zeit oder gar nicht auftreten.

Die Bestimmung der Isotherme geschah mittelst zweier Methoden, einer analytischen (die Eiweissfällung wird allmählich verdünnt und die entstehenden Lösungen untersucht) und einer synthetischen (bekannte Eiweiss- und Salzlösungen werden in wechselnden Verhältnissen zusammengebracht und die Niederschlagsbildungen studiert).

Inst. f. allgem. Pathologie, Univ. Neapel. H. Aron.

995. Veley, V. H. — *„The Hydrolysis of Ammonium Salts."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 26—33, 1905.

The object of the present communication is to show that the decomposition of ammonium salts in aqueous solution at the boiling-point is consequent on hydrolysis — e. g.

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4 \cdot OH + HCl \text{ and}$$
$$NH_4 \cdot OH = NH_3 + H_2O$$

—, and not on heat dissociation.

Three cases are presented:

I. the hydrolysis is nil or inappreciable,

II. the amount of hydrolysis is dependent on dilution,

III. its amount is independent of the dilution when beyond a certain limiting value.

The salts examined were the bromide, chloride, nitrate, sulphate, the three orthophosphates, formate, acetate, oxalate, succinate, citrate, ethyl sulphate, benzoate, salicylate, benzene- and naphthalene-α-sulphonates, and it was found that the persistence or avidity with which these several acids retain the ammonia in combination is analogous to their activity or avidity in the cases of hydrolysis of methyl acetate and inversion of cane sugar, the relative, but not the absolute, order of magnitude being the same in the three chemical changes. E. W. Lewis.

996. Fawsitt, C. E. — *„The Kinetics of Chemical Changes which are reversible. The Decomposition of as-Dimethylcarbamide"* Trans. Chem. Soc., 1905.

The decompositions of carbamide (ZS. physik. Chem., 1902, 41, 601) and of methylcarbamide (Journ. Chem. Soc., 1904, 86, 1581) have already been studied by the author. The theory which was brought forward to explain these two cases is found to hold good also in the present case. There is in every respect a very strong similarity between the decomposition of as-dimethylcarbamide and that of the cases previously studied, and there can now be no doubt that all the alkyl carbamides decompose in a similar manner.

Dimethylcarbamide decomposes on heating with acids into the corresponding ammonium and dimethylamine salt. The reaction is of the first order and the velocity of decomposition is about six times as great as that of carbamide. Author.

997. Slator, A. — *„The chemical dynamics of the reactions between sodium thiosulphate and organic halogen compounds. Part II. Halogen substituted acetates.“* Jour. Chem. Soc., Vol. 87, p. 481 &c., 1905.

A previous research (Abstract 1547, p. 710, Vol. I) has been continued and the reactions of the type

$$CH_2Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + S_2O_3'' = S_2O_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5' + Br'$$

have been investigated and shown to be bimolecular. The following table is a summary of the velocity constants at 25 °.

	Iodoacetate	Bromoacetate	Chloroacetate
Ethyl	7,0 (2,75)	6,4 (2,75)	0,060 (2,9)
Methyl	—	5,85 (2.8)	0,059 (2,8)
Sodium . . .	—	0,315 (2,1)	0,0042 (2,45)

Methyliodide 0,90 (3,0).

The iodo- and bromo-esters are several times more reactive than methyl iodide, and the reactivity of the iodine, bromine, and chlorine derivatives is roughly in the ratio 1 : 1 : 1/100, compared to 1 : 1 : 1/40 in the case of the methyl haloids. It is noteworthy that the bromoacetic and chloroacetic ions are considerably less active than the corresponding undissociated esters. The temperature quotients (given in brackets) for the reactions with the five esters are within experimental limits equal to 2,8. In the case of the sodium salts, this value is appreciably smaller.

The velocity of the reactions between ethyl bromoacetate and other metallic thiosulphates have also been measured and the conclusion is drawn that the reaction is primarily connected with the S_2O_3''-ion.

In the following table K is independent of concentration in the first five cases; in the last three, concentrations are given in gram-formula weight/per litre.

Velocity Constants at 25 °.

	Thiosulphate	K
	$Na_2S_2O_3$	6,4
	$K_2S_2O_3$	6.3
	$(NH_4)_2S_2O_3$	6,1
	BaS_2O_3	5,7
	SrS_2O_3	5,7
0,0062	$Na_2S_2O_3$ + 0,0040 $AgNO_3$ . .	0,32
0,001115	$Na_2S_2O_3$ + 0,0025 $Pb(NO_3)_2$ . .	0,50
0,001	PbS_2O_3	0,75

The addition of small quantities of silver nitrate decreases the activity of the thiosulphate in such a way as to render inactive a portion of the thiosulphate, corresponding with the formation of the compound $Na_3Ag(S_2O_3)_2$.

Sinular experiments with lead nitrate point so the quantitative formation of the salt $Na_2Pb(S_2O_3)_2$.

The velocity of the reaction is proportional to the concentration of the S_2O_3''-ion, and the measurements may therefore by used to estimate such concentrations. The dissociation constant of lead thiosulphate measured in this way was found to have the value

$$[Pb^{\cdot\cdot}]\,[S_2O_3'']/[PbS_2O_3] = 1.5 \times 10^{-4}.$$

Nottingham, Univ. Coll. (Eing. 30. April 1905.) Author.

998. Lowry, T. M. and **Robertson,** W. — *„Studies of Dynamic Isomerism. II. Solubility as a means of determining the Proportions of Dynamic*

Isomerides in Solution. Equilibrium between the Normal and Pseudo-Nitro-derivatives of Camphor." Trans. Chem. Soc., 85, p. 1541—1550. 1904.

The paper describes in detail the method of studying dynamic isomerism of which a preliminary account has already been given (Proc. Chem. Soc., 19, p. 156, 1903). The method is based on the determination of the gradual alteration in solubility which accompanies isomeric change, and can be used in all cases in which a sparingly soluble substance undergoes change with moderate velocity in solution, whether the isomerides are optically active or inactive.

It possesses the unique advantage that it is possible from the measurements of initial and final solubility to deduce the proportions in which dynamic isomerides are in equilibrium in the solution, even when only one of them can be isolated in the solid state.

The initial and final solubilities referred to correspond to two distinct types of saturation in the solution, the first being that which exists before the occurrence of isomeric change, when the solution is simply saturated with regard to the original substance, the second occurring when the state of stable equilibrium, between the different substances in solution, and between one of the substances in the solution and the same substance in the solid state, is attained.

The ratio of the initial to the final solubility is therefore equal to the ratio of the weight of the original substance to the total weight of material in the equilibrium solution.

Certain difficulties which are encountered in the application of this method are discussed.

1. Except in the case of „dilute solutions", the assumption that the solubility of the original substance is not influenced by the products of isomeric change, is not strictly valid. It is therefore advisable to work at a low temperature and to use a solvent in which the original solid is sparingly soluble. The magnitude of the effects produced by the products of change may be estimated by direct experiment with substances of similar constitution.
2. In determining initial solubility it is necessary to ensure that saturation is attained before isomeric change begins to make itself felt. To this end it is advisable to stir rapidly, to use the substance finely powdered and to employ inactive solvents such as benzene, chloroform or light petroleum, rather than ionising solvents such as water or alcohol.
3. Care must be taken to ensure that the solid shall consist entirely of the one isomeride. Rapid crystallisation almost invariably yields a mixture of isomerides, which may be rendered homogeneous by soaking the powdered mass of crystals with a solvent until the whole of the labile solid has passed into solution and separated in the stable form. (cf. Trans. Chem. Soc., 75, p. 231, 1899).
4. When the labile isomeride is used in effecting saturation instead of, as assumed in the foregoing, that which is stable in contact with the solvent, initial saturation is followed by isomeric change and consequent increase of solubility; but before equilibrium is reached the solution becomes saturated with stable isomeride which separates in the solid form. At this point an apparent steady state is attained which may persist for some time.

Isomeric change continues however, and ultimately all the labile form passes into solution. The solubility then begins to decrease, since isomeric change goes on, while the stable form continues to separate from solution. A state of equilibrium is ultimately reached identical with that effected by prolonged contact of the solvent with the stable isomeride.

In the simplest case, when only two isomerides are in equilibrium in solution, the solubility curves are logarithmic in form, and are dependent on the velocity of isomeric change in one direction only. Although the increase of solubility is due to the conversion of the „stable“ into the „labile“ isomeride, the velocity of this direct isomeric change does not enter into the equation, which includes only the velocity constant of the reversed isomeric change.

In the present paper the method is applied to nitro-derivatives of camphor (cf. Trans. Chem. Soc., 75, p. 215, 1899), and it is shown that in the case of nitrocamphor and its π-bromo-derivative the normal- and pseudo-forms are in equilibrium when present in the ratio 5 : 1 approximately. E. W. Lewis.

999. Lowry, T. M. — „*Studies of Dynamic Isomerism. III. Solubility as a means of Determining the Proportions of Dynamic Isomerides in Solution. Equilibrium in Solutions of Glucose and Galactose.*“ Trans. Chem. Soc., 85, p. 1551—1570, 1904.

In applying the method described in the foregoing paper to the case of the mutarotatory sugars, the solubility was in all cases deduced from the rotatory power finally attained to in the samples of the saturated solutions drawn off from time to time, it being assumed that the specific rotatory power of the sugar was constant within the narrow range of concentrations used in the experiments.

The solvents used were methyl alcohol and various mixtures of alcohol and water.

The main result of the experiments is to show that in the case of glucose and galactose the proportion of α-sugar in solution decreases as the amount of water in the solvent increases. This result is ascribed to the presence in the aqueous solutions of a third form of the sugar.

In methyl-alcoholic solutions, one half of the sugar is in the α-form. The remainder consists almost entirely of the β-sugar, since the third form can be present only in very minute quantities. The α- and β-forms are therefore equally stable in the solution, though the α-form crystallises first owing to its lesser solubility.

In ($EtOH + H_2O$) 40 % of the α-form is present. The remaining 60 % probably consists of 40 % β-form and 20 % of a third hydrated form.

An even smaller ratio of initial to final solubility is to be anticipated in water solutions. It is, therefore, evident that although in anhydrous solvents the mutarotation of glucose may be almost wholly due to isomeric change, the change of rotatory power in aqueous solutions may be to a large extent due to the formation of a third hydrated form of the sugar.

It is considered probable that the third form of the sugar is the aldehydrol, and that this forms an intermediate stage in the interconversion of the stereoisomeric α- and β-sugars.

(Note. In the present paper, the terms α- and β-glucose are used to describe the sugars from which the α- and β-glucosides are respectively derived.) E. W. Lewis.

1000. Euler, Hans. — *„Chemische Dynamik der zellfreien Gärung."* ZS. f. physiol. Chem., Bd. 44, p. 53—73.

Mit Buchnerschem Hefepresssaft wurden phys.-chem. Versuche über die alkoholische Gärung der Dextrose angestellt, welche folgende Resultate lieferten:

1. Die Gärungsgeschwindigkeit lässt sich im ersten Viertel der Reaktion durch die Konstante

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

ausdrücken (a = Anfangskonzentration der Dextrose, t = Zeit, x = die zur Zeit t umgesetzte Zuckerkonzentration). Später sinkt die Konstante K, während gleichzeitig Zymase zerstört wird; bezgl. anderer Störungen siehe Orig. p. 62 und 63.

2. Einfluss der Zuckerkonzentration: Bei 4 Versuchsreihen wurde die Anfangskonzentration a der Dextrose im Verhältnis 4 : 1 vermindert; dadurch steigt die Geschwindigkeitskonstante K im Verhältnis 1 : 4,8. Es ist also die Reaktionsgeschwindigkeit K der Anfangskonzentration a nicht umgekehrt proportional und $k \cdot a$ ist somit keine konstante Grösse, sondern wird um so grösser, je kleiner a wird.

	$K_1 a_1$	$K_2 a_2$
Vers. 5	100	120
„ 4	200	244
„ 7	600	750
„ 6	800	970.

3. Einfluss der Zymasekonzentration: Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt schneller als die Konzentration des Presssaftes, aber durchgehends langsamer als das Quadrat derselben. Berechnet man den Exponenten n der Gleichung

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n$$

so findet man, dass n bei gleichem Zuckergehalt mit abnehmendem K, also mit abnehmender Konzentration der Zymase, steigt.

K_1	n
0,000100	1,29
0,000086	1,33
0,000035	1,52
0,000012	1,68

Die Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, dass bei sehr hoher Gärkraft Proportionalität zwischen der Konzentration des Presssaftes und der Gärungsgeschwindigkeit erreicht würde.

4. Einfluss der Verdünnung bei konstanter Menge Presssaft und Zucker: Aus 2 Versuchsreihen ergibt sich angenäherte Proportionalität zwischen Konzentration und Geschwindigkeit. Diese Ergebnisse werden kurz diskutiert und mit den bei anderen Fermenten gefundenen verglichen.

(Eing. 24. Februar 1905.) Autoreferat.

1001. Colson, Albert. — *„Applications diverses du principe de Watt à la dissociation des carbonates de plomb et d'argent.“* C. R.. t. 140, p. 865 à 867, 1905.

En résumé:

1. Théoriquement et pratiquement, la décomposition du carbonate de plomb comme celle du carbonate d'argent, est réversible quand en détruit les polymérisations produites par la température. Cette conclusion s'étend probablements aux autres carbonates métalliques.
2. Une complète absence d'eau s'oppose non seulement à la reconstitution des carbonates d'argent et de plomb, mais elle ralentil encore leur décomposition au point qu'un équilibre obtenu en 6 ou 7 heures en atmosphère humide exige 10 à 12 fois plus de temps quand la décomposition du carbonate s'effectue en dehors de toute trace d'eau absorbable par P_2O_5, dans des conditions de chauffage identiques. C'est la probablement encore un fait général.

C. Marie.

1002. Stewart, A. W. — *„The Velocity of Oxime Formation in Certain Ketones.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 410—413, 1905

The results obtained agree generally with those already found for the addition of sodium hydrogen sulphite to ketonic compounds (cf. Trans. Chem. Soc., 87, p. 185, 1905). Since chemically the two reactions belong to different types, it seems probable that the inhibiting effect of accumulation of methyl groups near the carbonyl is of a stereochemical and not of a purely chemical nature. E. W. Lewis.

1003. Tauret, C. — *„Sur les transformations des sucres à multirotation.“* Bull. Soc. Chim., t. 33, p. 337—347, 1905.

Les conclusions de l'auteur sont les suivantes:

„Une solution de glucose dont le pouvoir rotatoire est devenu stable contient un mélange de sucres α et γ. Il en est de même avec le galactose et le lactose et vraisemblablement aussi tous les autres sucres à multirotation Or comme le sucre à pouvoir rotatoire stable est produit aussi bien par le sucre α que par le sucre γ, on est conduit à admettre que lorsque ces sucres sont dissous dans l'eau le premier se transforme partiellement en sucre γ et le second en sucre α jusqu'à ce que les sucres en présence soient dans un certain équilibre, alors la transformation s'arrête. Cet équilibre est règlé par la température et la concentration. On sait en effet que la chaleur abaisse le pouvoir rotatoire de certains sucres, tandis que la concentration l'élève, en général; il varie ainsi pour le glucose de $\alpha_D + 52{,}50^0$ en solution étendue à $\alpha_D + 56^0$ en solution concentrée. Si on calcule à quelles proportions de sucres α et γ correspondent ces deux pouvoirs rotatoires extrêmes, on trouve que dans 1 gr. de sucre $\alpha_D + 52{,}50^0$ il entre: glucose α 0,368, glucose γ 0,632, et pour $\alpha_D + 56^0$; glucose 0,407, glucose γ 0,593. C'est donc entre ces limites extrêmes qu'on provoque une transformation de glucose α en glucose γ quand on dilue une solution concentrée de glucose et, inversement, de glucose γ en glucose α quand on en concentre une faible. La forme β des sucres n'est donc pas une modification moléculaire au même titre que les modifications α et γ; elle est constituée en solution par un mélange en équilibre de ces modifications. Il convient donc de supprimer la lettre β qui servait à la désigner et de l'appeler maintenant forme ε.

Le glucose γ deviendra glucose β et aux deux glucoses α et β correspondrent les deux méthylglucosides α et β...

De la sorte il n'y aura plus de confusion possible entre les divers dérivées stéreoisomères du glucose." C. Marie.

1004. Sand, Henry J. S. — „*Die Rolle der Diffusion bei der Katalyse durch kolloidale Metalle usw.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 641—656, 1905.

Siehe das Autoreferat nach der englischen Publikation, Bd. II, No. 462.
Rudolphi.

1005. Levi, M. G. und **Bettoni,** W. — „*La funzione del catalizzatore nel processo Deacon per la preparazione del cloro.*" (Die Funktion des Katalysators in dem Deaconschen Prozesse für die Chlorbereitung.) Gazz. chim. It., 35, I, p. 320—342, 1905.

Mittelst einer passenden Vorrichtung werden die Chlorausbeute und die Umwandlungen des Katalysators (Kupferchlorid) bei dem Deaconschen Prozesse für die Chlorbereitung untersucht.

Bei Temperaturen von 250—400° bekommt man gute Ausbeuten nur im Falle, dass das Kupferchlorid unverändert und nicht im voraus in Oxychlorid umgewandelt ist. Kupferchlorür und Kupferoxychlorid wirken nicht katalytisch ein; bei den untersuchten Temperaturen geht das Kupferoxychlorid durch Einwirkung von trockener Salzsäure nicht in Chlorid über. Aus den erhaltenen Resultaten und aus theoretischen Betrachtungen schliessen die Verf., dass die folgenden Mittelreaktionen

$$2\,CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$$
$$Cu_2Cl_2 + O = CuO \cdot CuCl_2$$
$$Cu_2Cl_2O + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + H_2O$$

in ganz unvollständiger Weise die Katalyse erklären können. Wahrscheinlich spielt die Wasseravidität des Katalysators eine grosse Rolle. Die Versuche werden fortgesetzt.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ.

Autoreferat (M. G. Levi).

1006. Frébault, A. — „*Sur l'hydrogénation du benzonitrile et du paratolunitrile.*" C. R., t. 140, p. 1036—1038, 1905.

L'agent catalytique est le nickel à 250°. On obtient les bases primaire et secondaire correspondantes. C. Marie.

1007. Issajew, W. — „*Über die Hefekatalase.*" ZS. f. physiol. Chem., XLIV, 5./6. H., p. 546—559, 1905.

Die Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch Hefekatalase wird durch Salze und Alkalien katalytisch beeinflusst; es existiert für sie eine Optimalkonzentration. Untersucht wurde der Einfluss von KH_2PO_4, NaH_2PO_4, KCl und NaCl, KOH, NaOH, H_2SO_4, HJ. Das K-Ion wirkt auf die Reaktion günstiger als das Na-Ion. Schwache Alkalien extrahieren aus der Hefe mehr Katalase als Wasser. Säuren und Jod zerstören die Katalase. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Konzentration der Katalase, aber bei weitem nicht ihr proportional, sondern viel langsamer.

Lab. f. Technologie d. Kohlehydrate, Polytechn. Inst., Warschau.
H. Aron.

1008. Kurnakow, N. S. — „*Nowaja forma registrirujuščago pirometra.*" (Eine neue Form des selbstregistrierenden Pyrometers.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 841—856, 1904.

Der Apparat dient dem Zweck einer automatischen Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven mit Hilfe des Thermoelementes und eines photographischen Apparates. Das Ganze entspricht dem Apparat von Wild und Eschenhagen-Töpfer zur photographischen Aufnahme der Elemente des Erdmagnetismns. Verf. fügte zum Apparat von Eschenhagen-Töpfer folgende Vorrichtungen hinzu, welche selbständig von der Werkstatt von Otto Töpfer in Potsdam ausgeführt wurden.

1. Ein Uhrwerk, welches die mit Bromsilberpapier versehene Registriertrommel in Bewegung bringt (20 × 32 cm), ist für mehrere Umdrehungsgeschwindigkeiten der lichtempfindlichen Fläche eingerichtet. Durch Einschalten von passenden Zahnrädern kann die Trommel eine Umdrehung in $^1/_2$, 1, 2 und 24 Stunden ausführen.
2. Unter der Trommel befindet sich eine am Boden des Kastens mit dem Registrierapparat befestigte Skala, welche durch kleine rote Lämpchen beleuchtet wird. Die Länge der Skala entspricht der Länge der Trommel (200 mm). Die Teilstriche der Skala werden vom beweglichen Spiegel des Galvanometers reflektiert, welcher in den Stromkreis des Thermoelements eingeschaltet ist; sie werden mit einem Fernrohr abgelesen, dessen Okular in eine Öffnung der Wand eingesetzt ist, welche das pyrochemische vom Dunkelzimmer trennt.
3. Das Ende einer vollen Umdrehung der Trommel wird durch eine elektrische Glocke angezeigt. In denselben Stromkreis ist auch ein Elektromagnet eingeschaltet, welcher das Uhrwerk der Trommel auslöst oder arretiert.

Dank den erwähnten Vorrichtungen ist ein Beobachter imstande, alle Operationen des studierten thermischen Prozesses allein auszuführen; indem er an der Skala die Temperaturänderungen verfolgt, kann er den Registrierapparat in Gang bringen oder anhalten.

Um auf dem Bromsilberpapier (aus der Fabrik von Stoltze in Berlin) deutliche Linien zu bekommen, genügt ein kleines elektrisches Lämpchen von 1 Kerze. Der Widerstand der Wickelung im Galvanometer von Desprez-d'Arsonval betrug 100 Ω, die Entfernung von der lichtempfindlichen Fläche — 1,7 m. 1 mm der Skala entspricht dann 1,0—1,4°, was Temperaturunterschiede von 250—300° aufzunehmen gestattet. Um die Aufnahme bei beliebigen Temperaturen ohne Änderung der Empfindlichkeit des Galvanometers auszuführen, wird in den Stromkreis des Thermoelementes eine konstante elektromotorische Kraft (Akkumulator) entgegengeschaltet; der Nullpunkt der Skala kann dann auf jede beliebige Temperatur eingestellt werden.

St. Petersburg, Polytechn. Inst., Laboratorium für allgemeine Chemie.
Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

Thermochemie.

1009. Pavlow, P. — „*Über einige Eigenschaften der Kristalle vom Standpunkte der Thermodynamik.*" ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 189—205, 1905.

Der Verf. nimmt an, dass das thermodynamische Potential für kristallinische Stoffe u. a. von der Richtung abhängig ist, und daher vektoriale Eigenschaften besitzt.

Daraus wird gefolgert, dass kristallinische Schichten verschiedener kristallographischer Richtung verschiedene thermodynamische Potentiale aufweisen werden.

Dies bedingt aber weiter für die kristallographisch verschiedenen Flächen einen ungleichen Lösungsdruck und Löslichkeit, und eine verschiedene Dampf- resp. Dissoziationsspannung.

Von denselben Gesichtspunkten wird auch die Frage der relativen Auflösungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten behandelt.

Es können zwei prinzipiell verschiedene Arten von Kristallen unterschieden werden, solche, die bei einer bestimmten Konzentration gleiche Wachstums-, und solche, die gleiche Auflösungsgeschwindigkeiten aufweisen.

D'Ans.

1010. Brown, J. C. — *„The Latent Heat of Evaporation of Benzene and some other Compounds."* Trans. Chem. Soc, 87, p. 265—269, 1905.

Using an improved apparatus (cf. Trans. Chem. Soc., 83, p. 987, 1903) the author has determined very accurately the latent heat of benzene and its homologues, as well as of tert-amyl alcohol and propyl isobutyrate.

The following values are given:

Boiling point	Substance	Latent Heat	$\frac{ML}{T}$	$\frac{ML}{\theta}$
80,2°/759 mm	Benzene	94,93	20,92	18.1
110,8°	Toluene	87,43	20,91	13.51
144,4°/760 mm	o-Xylene	82,47	20,91	13,83
139,2°	m-Xylene	81,34	20,88	13,92
138,2°	p-Xylene	80,98	20.84	13,89
165°	Mesitylene	74,42	20,35	13.92
176,5°	Cymene	67,64	20,13	13.9
101,8—102,2°	tert-Amylalcohol	115,65	27,09	
155,5—156,2°	Propyl isovalerate	64,37	21,63	

E. W. Lewis.

1011. Berthelot et **Gaudechon.** — *„Recherches thermochimiques sur la strychnine et sur la brucine."* C. R., t. 140, p. 753—761, 1905.

Les valeurs numériques obtenues sont les suivantes:

Strychnine.

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant 2689.9 cal.
„ „ „ „ „ pression „ 2685,9 „

Chlorhydrate.

Str. + HCl étendu = Str. HCl dissous . . . . + 7,04 „
Str. crist. + HCl gaz = Str. HCl solide . . . . + 25,6 „

Sulfates.

Str.$_2$, SO_4H_2, 6 H_2O. Chaleur de dissolution . . . . — 6,42 „ à 11°
Str.$_2$, SO_4H_2, 2 H_2O. „ „ „ . . . . . + 3.12 „
Str., SO_4H_2. „ „ „ . . . . . + 1,29 „
Str. crist. + SO_4H_2 crist. = Str. SO_4H_2 anhydre . . + 23.05 „

Brucine.

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant 2931,5 „
„ „ „ „ „ pression „ 2933,5 „

Chlorhydrate.

Br. solide + HCl gaz = Br, HCl . . . . + 23,9 „

Sulfate.

Br_2 anhydre + SO_4H_2 (50 l) à 10,4° = SO_4H_2, Br_2 . . + 23 „

C. Marie.

1012. Guntz et **Basset,** Henry junior. — *„Sur la chaleur de formation de l'hydrure et de l'azoture de Calcium."* C. R., t. 140, p. 863—865, 1905.

Les auteurs ont déterminé la chaleur de formation des hydrure et azoture de calcium en dissolvant comparativement dans l'acide chlorhydrique étendu Ca, CaH_2, Ca_3N_2.

De ces mesures on déduit

Ca + O gaz. = CaO sol. + 151,9

Ca + H gaz. = CaH_2 sol. + 46,2

Ca_3 + N gaz. = Ca_3N_2 sol. + 112,2.

Le nombre trouvé pour la chaleur d'oxydation du Calcium est de 20,4 c plus élevé que celui de Thomsen. Il faut donc augmenter de + 20,4 c toutes les chaleurs de formation des composés du calcium à partir des éléments. Analyse de l'auteur (Guntz).

1013. de Forcrand. — *„Chaleur de formation de l'hydrure de sodium. Acidité de la molécule d'hydrogène."* C. R., t. 140, p. 990—992, 1905.

On trouve:

H_2 gaz. + Na sol. = NaH sol. + H gaz. + 16,60 cal. et

H_2 sol. + Na sol. = NaH sol. + H gaz. + 16,00.

Ce résultat représente ce que l'auteur appelle l'acidité de la molécule d'hydrogène solide. C. Marie.

1014. Landrieu, Ph. — *„Chaleur de formation des oximes."* C. R., t. 140, p. 867—869, 1905.

Les valeurs obtenues sont les suivantes:

Acétoxine.

Acétone + hydroxylamine = oxime + eau + 12,5 cal.

Aldoxime.

Aldéhyde + hydroxylamine = oxime + eau + 12,9 cal.

Méthyléthylcétoxime.

Méthyléthylcétone sol. + hydroxylamine sol. = méthyléthylcétoxime solide + eau sol. + 12,2 cal.

Benzaldoxime.

Benzaldéhyde sol. + hydroxylamine sol. = benzaldoxime sol. + eau sol. + 11,4 cal.

Méthylphénylcétoxime.

Acétophénone sol. + hydroxylamine sol. = méthylphénylcétoxime sol. + eau sol. + 10,7 cal.

Camphoroxime.

Camphre sol. + hydroxylamine sol. = camphoroxime sol. + eau sol. + 10,6 cal.

Diphénylcétoxime.

Benzophénone sol. + hydroxylamine sol. = diphénylcétoxime sol. + eau sol. + 11,1 cal. C. Marie.

1015. Massol, G. — „*Étude thermique de la fonction acide de l'acide pyruvique. Influence de l'oxygène acétonique.*" Bull. Soc. Chim., t. **33**, p. 335—337, 1905.

Chaleur latente de fusion moléculaire 4,36 cal.

„ totale de neutralisation (NaOH) + 13,67 cal.

„ de formation du sel de sodium:

$C_3H_4O_3$ sol. + NaOH sol. = $C_3H_3O_3Na$ sol. + H_2O sol. + 21,24 cal.

$C_3H_4O_3$ liq. + NaOH sol. = $C_3H_3O_3Na$ sol. + H_2O sol. + 25,60 cal.

C. Marie.

1016. Wegscheider, Rud. — „*Über Lösungs- und Verdünnungswärmen.*" Mon. f. Chem., Bd. 26, p. 647—662, 1905.

Die infinitesimalen Lösungswärmen lassen sich ihrer Natur nach nicht direkt experimentell bestimmen; auch die Präzipitationswärmen sind kein Mass dafür. Zu ihrer Berechnung können beliebige experimentell bestimmbare Lösungs- und Verdünnungswärmen dienen. Ist L_n die Lösungswärme eines Mols in n Molen Lösungsmittel, $L_{m,n}$ die Lösungswärme eines Mols in einer aus m Molen des gelösten Körpers und mn Molen des Lösungsmittels bestehenden Lösung, $L_{\infty,n}$ die Lösungswärme eines Mols in einer unendlichen Menge einer Lösung, die auf 1 Mol des gelösten Körpers n Mole Lösungsmittel enthält (infinitesimale Lösungswärme unter Ausdehnung dieses Begriffs auch auf ungesättigte Lösungen), $V_{n,o}$ die Verdünnungswärme einer Lösung von einem Mol des gelösten Körpers in n Molen Lösungsmittel bei Zusatz von weiteren o Molen des Lösungsmittels, $V_{\infty,n}$ die infinitesimale Verdünnungswärme (Verdünnungswärme bei Zusatz eines Mols des Lösungsmittels zu einer unendlichen Menge einer Lösung, die auf ein Mol des gelösten Körpers n Mole Lösungsmittel enthält), und ist L_n als Funktion F (n) von n dargestellt, so gelten die Beziehungen

$$L_{m,n} = (m + 1) F\left(\frac{m n}{m + 1}\right) - m F(n),$$

$$L_{\infty,n} = F(n) - n \frac{d F(n)}{d n},$$

$$V_{n,o} = F(n + o) - F(n),$$

$$V_{\infty,n} = \frac{d F(n)}{dn}.$$

Es können also die Koeffizienten der Funktion F (n) aus Beobachtungen über gewöhnliche Lösungswärmen, Lösungswärmen in Lösung und Verdünnungswärmen abgeleitet werden. Ist so die Funktion F (n) ermittelt, so können daraus beliebige totale oder infinitesimale Lösungswärmen berechnet werden.

Die Art der Berechnung wird für zwei besondere Formen der Funktion F (n) (und zwar für die nach negativen Potenzen von n fortschreitende Reihe, deren Anwendung für konzentrierte Lösungen übrigens Bedenken unterliegt, sowie für

$$F(n) = \frac{n}{n + a} b)$$

durchgeführt und an Zahlenbeispielen (Na_2CO_3, $KClO_3$ und $NaNO_3$ in Wasser) erläutert. Theoretisch am zweckmässigsten, aber rechnerisch sehr unbequem ist die Erweiterung der zweiten Form zu

$$a + \frac{b}{1 + \frac{c}{n} + \frac{d}{n^2} + \ldots}.$$

Der Einfluss der Versuchsfehler auf die errechneten Werte und die zur Erzielung genauer Resultate erforderliche Beschaffenheit der Versuche wird ebenfalls besprochen. Autoreferat.

Elektrochemie.

1017. Krüger, M. — *„Die Elektrochemie im Jahre 1904.“* Elektrochem. ZS., p. 254—258, 1905.

Aufzählung der Neuerungen auf dem Gebiete der Stromerzeugung und der Hilfsapparate im abgelaufenen Jahre. E. Abel.

1018. Krüger, M. — *„Die Elektrochemie im Jahre 1904.“* Elektrochem. ZS., 12, p. 12—15, 33—35, 1905.

Fortschritte in der Metallurgie, Galvanotechnik und Alkaliindustrie, soweit dieselben in das abgelaufene Jahr fallen. E. Abel.

1019. Abegg, R. und **Spencer,** J. Fr. — *„Beiträge zur Kenntnis der Elektroaffinitätsunterschiede der Wertigkeitsstufen und ihrer Oxydationsgleichgewichte. II. Über die gegenseitigen Beziehungen der Wertigkeitsstufen des Thalliums und die Oxydationskraft des Sauerstoffes.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 379—407, 1905.

Die Tendenz eines Ions, von der Wertigkeitsstufe i in die um n Valenzen niedrigere Stufe o überzugehen, lässt sich mittelst unangreifbarer Elektroden auf Grund folgender Formel bestimmen:

$$E_{i \rightarrow o} = \left(P + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{i}{o}\right) \text{Volt.}$$

Hierin bedeutet P die Übergangstendenz bei gleicher Konzentration der beiden Wertigkeitsstufen. Die Untersuchung wurde an Thallo- und Thallisalzen durch Messung der elektromotorischen Kräfte bei Verwendung von Platinelektroden mittelst eines Kapillarelektrometers gegen eine Kalomelelektrode ausgeführt und führte zu folgenden Resultaten:

1. Thallisalze haben eine Tendenz, in Thallosalze überzugehen, welche durch die Gleichung bestimmt wird:
$$Tl^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Tl^{\cdot} = 1{,}199 + 0{,}029 \cdot \log \frac{Tl^{\cdot\cdot\cdot}}{Tl^{\cdot}}.$$
2. Verdünnung eines Gemisches von Tl^{III}/Tl^{I}-Salz hat bei Sulfat und Nitrat keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft, d. h. das Konzentrationsverhältnis Tl^{III}/Tl^{I} ist konstant, und beide Stufen sind stark ionisiert.
3. Die Konstante P in der Potentialgleichung liegt für $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot}$-Chlorid näher dem Reduktionsende der Spannungsreihe als für Nitrat und Sulfat, und das ändert sich bei Verdünnung in der Richtung der grösseren Oxydationstendenz.
4. Die Tendenz des Thalliions, mit folgenden Anionen Komplexe zu bilden, steigt in der angegebenen Reihenfolge: Chlor, Tartrat, Acetat, CNO', $(COO)_2''$, Br', NO_2', J', CNS', SO_3'', CN', S_2O_3''.
5. Die hydrolytische Reaktion
$$Tl(NO_3)_3 + 3\,H_2O = Tl(OH)_3 + 3\,HNO_3$$
ist umkehrbar und ergibt die Konstante des Massenwirkungsgesetzes:
$$(HNO_3)^3/Tl(NO_3)_3 = 13{,}6.$$
6. Das Löslichkeitsprodukt für Thallihydroxyd ist $L = 10^{-52{,}83}$.
7. Die Löslichkeit des Thallihydroxydes ist $10^{-13{,}52}$ molar.

8. Sauerstoff oxydiert Thallonitrat zu ca. 2 % bis zu einem Gleichgewicht, wobei Platin als Katalysator wirkt.
9. Das Oxydationspotential des Sauerstoffes ergab sich daraus zu 1,1385 $\mp$ 0,001 Volt.
10. Thallo- und Thallisalze sind im Gleichgewichte mit metallischem Thallium, wenn das Konzentrationsverhältnis $Tl^{\cdot\cdot\cdot}/Tl^{\cdot} = 10^{-52,2}$ ist.
11. Es werden die Oxydationsgleichgewichte mit den Halogenen erörtert und die Dissoziationsspannung des Chlors aus Thallothallichlorid berechnet.
12. Die gemessenen Potentiale werden in einer Tabelle zusammengestellt, aus der hervorgeht, dass die Thalli-Thallopotentiale lediglich durch Variation des Anions eine Skala durchlaufen, die von etwas über dem Sauerstoff bis fast zum Wasserstoff sich erstreckt, oder mit anderen Worten, dass man das starke Oxydationsmittel der Nitrate durch Thiosulfatzusatz in ein Reduktionsmittel von etwa der Stärke des Wasserstoffes verwandeln kann.

Hinrichsen.

1020. Tafel, J. — *„Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwickelung."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 641—712, 1905.

Bei der im stationären Zustand befindlichen Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure unter deutlicher Wasserstoffentwickelung wurden, unter Verwendung einer Platinanode, für das Kathodenpotential an verschiedenen Metallen folgende Verhältnisse durch direkte Potentialmessungen experimentell festgestellt:

1. Das Kathodenpotential (die Überspannung) wächst mit steigender Stromdichte stark, so dass eine zahlenmässige Angabe derselben nur bei gleichzeitiger Angabe der Stromdichte sachgemäss ist.
2. Eine Reihe von Metallen (Blei, Kadmium, Silber, Kupfer) zeigen unter Umständen als Kathoden deutlich zwei verschiedene Polarisationszustände, welche als Elevations- und Depressionszustand unterschieden wurden. Dieselben beruhen auf einer — vermutlich chemischen — Verschiedenheit der Elektrodenoberfläche, deren Natur noch nicht festgestellt ist.
3. Bei fast allen Metallen zeigt das Kathodenpotential während der Elektrolyse langsame zeitliche Veränderungen.
4. Der Verlauf dieser zeitlichen Änderungen ist bei vielen Metallen im hohen Masse davon beeinflusst, ob während der Elektrolyse die Anodenflüssigkeit Zutritt zu der Kathode hat oder nicht. Die Anodenflüssigkeit hat im allgemeinen das Streben, die Kathodenpotentiale zu erniedrigen. Bei den unter 2. genannten Metallen kann sie unter Umständen während der Elektrolyse den Elevationszustand sprungweise in den Depolarisationszustand umwandeln.
5. Umgekehrt werden die meisten Metalle bei Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit aus dem Depressionszustand in einen Elevationszustand gebracht, was bei Blei und Kadmium wiederum sprungweise erfolgen kann.
6. Bei vielen Metallen hängt ferner das Potential für eine bestimmte Stromdichte ab von der Stromdichte, mit welcher die Kathode vorher polarisiert wurde, so dass an ihnen präzise Angaben nur für den Fall gemacht werden können, dass sie ausschliesslich mit einer Stromdichte polarisiert wurden.

7. Der primäre Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das Potential wurde am Blei zum mindesten nur gering befunden. Dagegen macht sich ein solcher auf die Stabilität der Potentiale dahin geltend, dass schwammige Kathoden labilere Potentiale haben und speziell weit leichter den Depressionszustand annehmen und denselben schwerer verlieren als polierte.
8. Eine genauere Angabe der Überspannung für ein Metall (ausser Quecksilber und platiniertes Platin) als auf höchstens 0,01 Volt ist unzweckmässig, weil die von Fall zu Fall gefundenen Werte infolge der Unmöglichkeit, den Polarisationszustand scharf zu definieren, ziemlich stark differieren. Es seien hier die zeitlich maximalen Werte für das Potential ε und die Überspannung π (Elevationswerte) in Volt für doppeltnormale Schwefelsäure und konstant gehaltene 0,1 A. qcm Stromdichte bei ca. 12° in eine Tabelle zusammengestellt:

	ε	π
Quecksilber	1,974	1,30
Blei, poliert	1,97	1,30
„ rauh	1,90	1,23
Kadmium	1,89	1,22
Zinn	1,82	1,15
Wismut	1,67	1,00
Gold	1,62	0,95
Silber	1,60 (?)	0,93 (?)
Kupfer	1,46	0,79
Nickel	1,41	0,74
Platin, platiniert . .	0,745	0,07

9. An Quecksilber und an rauhem und poliertem Blei wird bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit das zeitliche Polarisationsmaximum fast momentan erreicht, bei Kadmium etwas langsamer, bei Zinn und Wismut innerhalb 15 bis 30 Minuten. Dagegen steigt an Kupfer, Nickel, Gold und blankem Platin das Kathodenpotential bei gleichbleibender Stromdichte stundenlang an, an Platin konnte ein Maximum überhaupt nicht erreicht werden.
10. An Quecksilber und platiniertem Platin bleibt das Kathodenpotential konstant und zeigt sich auch von der vorherigen Strombeanspruchung der Kathode unabhängig.
11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ε von der Stromdichte J die Gleichung:
$$\varepsilon = a + b \log J$$
bestätigt gefunden, worin a und b Konstante sind. Der Wert für b fand sich bei 12° zu 0,107.
12. An allen Metallen sinken die Potentiale mit steigender Temperatur, doch wurde für Quecksilber konstatiert, dass trotzdem der Wert für b mit der Temperatur steigt.
13. An Quecksilber und Blei wurde das Kathodenpotential mit der Verdünnung der Schwefelsäurekonzentration wachsend gefunden, doch ist der Unterschied innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Schwefelsäurekonzentration verhältnismässig gering.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

F. Warschauer.

1021. **Tafel**, J. und **Naumann**, K. — *„Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 713—752, 1905.

Die elektrolytische Reduktion von Kaffein und Succinimid in schwefelsaurer Lösung ist nur an Kadmium, Blei und Quecksilber durchführbar. Sie ist auch an Blei nicht durchführbar, wenn sein Kathodenpotential in reiner Säure nach unten eine Grenze überschreitet, welche zwischen 1,6 und 1,7 Volt liegt. Kaffein wird an Quecksilber rascher reduziert als an Blei, umgekehrt Succinimid an Blei rascher, als an Quecksilber, trotzdem die Kathodenpotentiale in reiner Säure für beide Metalle gleich sind. Die Oberflächenbeschaffenheit des Bleies hat auf die Reduktionswirkung nur einen ganz untergeordneten Einfluss. Dem widersprechende Resultate sind sehr wahrscheinlich auf minimale Verunreinigungen des Elektrolyten zurückzuführen, gegen welche polierte Bleikathoden weit empfindlicher sind. als präparierte. Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure wirkt an Quecksilberkathoden ein Kaffeinzusatz stets depolarisierend. An Bleikathoden wirken kleine Mengen Kaffein eine (geringe) Potentialerhöhung und erst grössere eine Erniedrigung. Succinimid erzeugt an Quecksilber und Blei zunächst eine Erhöhung. An einer Zinnkathode bewirkt Kaffeinzusatz während der Elektrolyse eine Depolarisation, ohne dass Reduktion nachweisbar ist. An einer Quecksilberkathode, also bei gleichbleibendem Potential in reiner Säure, fand sich für die Reduktion von Kaffein bei gleichbleibender Stromstärke zwischen dem Kathodenpotential während der Reduktion ε und dem Nutzeffekt N die Beziehung:

$$\varepsilon = a + b \log (100 - N).$$

An einer Bleikathode, an welcher das Kathodenpotential in reiner Säure durch Fremdmetallniederschläge variiert wurde, fand sich für die Reduktion des Kaffeins bei gleichbleibender Stromstärke und Kaffeinkonzentration die Beziehung:

$$\varepsilon = a_1 + b_1 \log N.$$

Dieses Resultat ist konform mit der von Haber und seinen Schülern bei der Reduktion des Nitrobenzols ohne Wasserstoffentwickelung gefundenen Beziehung zwischen Kathodenpotential und Stromstärke, wenn man bei diesen Versuchen nur den in jedem Moment auf die Kaffeinreduktion entfallenden Stromanteil in Rechnung zieht. Es wurde gezeigt, dass diese Befunde vorherzusagen sind, wenn man die Annahme macht, dass Wasserstoffgasbildung und Reduktionsvorgang an der Kathode vollkommen koordinierte, irreversible Vorgänge sind, und dass das Kathodenpotential seine Existenz der zwangsweisen Ansammlung von Wasserstoff in irgend einer Form in der Kathodengrenzschicht verdankt.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

F. Warschauer.

1022. **Luther**, R. und **Brislee**, F. J. — *„Die anodische Zersetzungsspannungskurve von Salzsäure an Platinelektroden. Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn E. Bose.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 595—601, 1905.

Die Verff. wenden sich gegen den Prioritätsanspruch von Bose. Nicht die qualitative Tatsache des Auftretens eines horizontalen Teils der Zersetzungskurve wurde als Eigentümlichkeit der Elektrolyse von HCl mit Pt-Elektroden studiert (diese lässt sich durch eine einfache Erschöpfung des an der Elektrode elektrolytisch veränderten Stoffes erklären), sondern der quantitativ geringe Betrag der Stromdichte in diesem horizontalen Teil.

Eigentümlichkeit des horizontalen Teils der untersuchten Zersetzungsspannungskurve ist ferner, dass in ihm die Stromdichte proportional dem Quadrat und nicht der einfachen Potenz der Chorionenkonzentration ist und sein Auftreten mit einer gewissen Oberflächenveränderung des Pt Hand in Hand geht. Sodann wird die Möglichkeit diskutiert, dass der horizontale Teil durch einen Übergangswiderstand entstanden sein kann und als für diesen Fall unzutreffend zurückgewiesen. Zum Schluss wird auf den Zusammenhang des diskutierten mit einer großen Zahl anderer Probleme hingewiesen. A. Geiger.

1023. **Danneel,** H. und **Stockem,** L. — *„Zur Frage über die Stellung der Alkali- und Erdalkalimetalle in der Spannungsreihe bei hohen Temperaturen.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 209—211, 1905.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Na positiver als Ca; dies folgt aus dem allgemeinen chemischen Verhalten der beiden Metalle und deren Salze. Bei der Elektrolyse einer Schmelze von $CaCl_2 + NaCl$ wird bei etwa 800° nicht Ca, sondern Na abgeschieden. Es scheint also, dass sich das Verhältnis von Na und Ca bei einer gewissen Temperatur umkehrt. In der Tat gibt ein Gemisch von $CaJ_2 + Na$, bei 800° durch längere Zeit erhitzt, kein metallisches Ca, während bei tieferer Temperatur ein Umsatz unter Ausscheidung von Ca erfolgt. Umgekehrt liefert eine Schmelze von $NaJ + Ca$ bei heller Rotglut, also bei über 800°, reichliche Mengen von Na, das sich mit Ca legiert. Na ist also in diesem Temperaturgebiet edler als Ca, bei mittlerer Rotglut liegen die freien Bildungsenergien der Na- und Ca-Salze jedenfalls nicht weit auseinander.

Entgegen einem Versuche von Arndt (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 37, 4736) finden weiterhin die Verf., dass auch bei hohen Temperaturen K positiver ist, als Ca, während das Verhältnis von K zu Sr sich bei mittlerer Temperatur ebenso umzukehren scheint, wie das von Na und Ca. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Der Hinweis der Verf., dass das Patent von Ruff und Plato, No. 153 731, Kl. 40c, soweit es den Zusatz von CaF_2 empfiehlt, durch das englische Patent No. 9783 ex 1888 antizipiert sei, beruht nach nachstehender Entgegnung auf einem Missverständnisse. E. Abel.

1024. **Ruff,** O. und **Plato,** W. — *„Zur Darstellung von Calcium. Erwiderung an die Herren Danneel und Stockem.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. **11**, p. 263—264, 1905.

Siehe das vorhergehende Referat. E. Abel.

1025. **Walker,** James. — *„Theorie der amphoteren Elektrolyte. Teil II.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 706—716, 1905.

Siehe das Autoreferat nach der englischen Publikation, Bd. II, No. 407. Rudolphi.

1026. **Bousfield,** W. R. — *„Ionic Sizes in Relation to the Conductivity of Electrolytes.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 563—564, 1905.

The law of mass action may be reconciled with the conductivity data for strong electrolytes on the hypothesis than an ion consists of molecular aggregates in combination with water its size being a function of temperature and concentration. The same assumption has to be made when applying Stokes's theory of the motion of a sphere in a viscous fluid to the movements of the ions in abinary electrolyte. Upon this hypothesis the author has calculated a corrected coefficient of ionisation which yields

results more accurately in agreement with van't Hoff's law than has been attained hitherto by the best empirical formula.

The ionic volumes calculated from the conductivities are in agreement with the „solution volumes“ calculated from the densities and this likewise confusiros the hypothesis.

A remarkable difference is manifested in the relation of ionic volume to solution volume as between concentration changes and temperature changes. For isothermal concentration changes the ionic volume decreases as the solution volume increases. But in the case of temperature changes at constant concentration, there is increasing water combination with diminishing contraction — a quite unexpected result. This result is explained by reference to the variations in the proportions of trihydrol and dihydrol in the constitution of water which varying temperature. Assuming that the attack of the ions upon the trihydrol and dihydrol is in proportion to their concentrations at the temperatures considered, the volume changes as determined from the conductivities are shown to be in accord with the volume changes as determined by the densities.

A new variety of viscosity apparatus is described, and a series of measurements of the viscosities and densities of KCl from 0 to 21 per cent. are given. F. S. Spiers.

1027. Levi, M. G. und **Voghera,** M. — *„Alcune elettrolisi in acetone ed in piridina.“* (Einige Elektrolysen in Azeton und in Pyridin.) Gazz. chim. It., 35, I, p. 277—290, 1905.

Die Hauptresultate beziehen sich auf die Elektrolyse von Schwefelzyankaliumlösungen in wasserfreiem Azeton und Pyridin. Bei der Elektrolyse in Azeton (Stromstärke 0,5 Amp., Platinelektrodenoberfläche 12 qcm) entwickelt sich Wasserstoff an der Kathode und bildet sich eine kristallinische kaliumenthaltende Substanz, die analytisch nach dem K-Gehalt und kryoskopisch untersucht worden ist. Sie scheint dem Azetonkalium zu entsprechen. An der Anode bildet sich eine gelbfärbende Substanz, die ein Oxydationsprodukt des SCN′ ist.

Bei der Elektrolyse von KJ- und NaJ-Azetonlösungen bildet sich kein Jodoform; an der Kathode ergeben sich analoge Resultate wie beim Rhodankalium.

Die Elektrolyse von KSCy in Pyridin wird mit einer Kohlenanode und einer Nickelkathode (Netz oder Blech) ausgeführt; die Stromstärke beträgt je nachdem 0,3 oder 0,07 Amp. Das anodische Produkt wird nicht untersucht; an der Kathode entwickelt sich Wasserstoff und bildet sich eine grüne, flockenförmige, kaliumenthaltende Substanz. Wird sie mit wasserfreiem Äther gewaschen und dann im Luftstrom getrocknet, so zerfällt sie mit lebhafter Explosion. Sie wird noch etwas feucht (aus Äther) gewogen, in Wasser gelöst und dann analytisch und kryoskopisch untersucht. Sie scheint einem Kaliumpyridin zu entsprechen.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ. Autoreferat (M. G. Levi).

1028. Gardner, D. D. und **Gerasimow,** D. G. — *„Ob opredielenii rastworimosti solej slabych kislot pri pomoschtschi izmierenia elektroprowodnosti.“* (Über die Bestimmung der Löslichkeit der Salze schwacher Säuren durch Leitfähigkeitsmessungen.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 36, p. 746—753, 1904.

Siehe Phys.-chem. Centralbl., II, p. 112, Ref. 226.

Centnerszwer.

1029. Bernini, A. — *„Über den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Lithiums."* Physik. ZS., 6, p. 74—78, 1905.
Siehe Ref. No. 473. Rudolphi.

1030. Carrara, G. und **D'Agostini,** L. — *„Sulle forze elettromotrici fra alcuni metalli e soluzione dei loro sali in acqua e alcool metilico."* (Über die elektromotorischen Kräfte zwischen einigen Metallen und Lösungen ihrer Salze in Wasser und Methylalkohol.) Gazz. chim. ital., XXXV, I, p. 132—144, 1905.

Nach der osmotischen Theorie von Nernst sollte der Lösungsdruck unabhängig von der Natur des Lösungsmittels sein und nur von der Art der Metallionen bedingt sein. Versuche von Jones (ZS. f. physik. Chem., XIV, 346) und Kahlenberg (Journal of phys. Chem., 1900) haben gezeigt, dass dieser Satz nicht in aller Strenge gilt. Versuche der Verff. mit Lösungen von Kupfer, Silber und Kadmiumsalzen zeigten ebenfalls, dass für den osmotischen Druck Unterschiede für wässerige und methylalkoholische Lösungen bestehen. Die absoluten Potentiale werden durch Messung der elektromotorischen Kraft einer Kette, die aus einer $^1/_{10}$-Kalomelelektrode und dem betreffenden Metall in der Lösung eines gleichionigen Salzes bestand, nach der Kompensationsmethode erhalten. Besonders grosse Unterschiede zeigten sich beim Kadmium; der osmotische Druck der Metallionen ist in alkoholischer Lösung stets geringer als in wässeriger, jedoch findet kein Zeichenwechsel statt. Als Grund für diese Unterschiede sahen die Verff. die verschiedene Beweglichkeit der Ionen im Lösungsmittel an. Es scheint demnach nicht, als wenn Lösungsdruck und Ionenkonzentration einander völlig proportional sind. Zur Erklärung der Tatsachen ziehen die Verf. die Erscheinung der Elektrostriktion heran und verweisen auf die obigen Fällen analoge Veränderung der Dielektrizitätskonstante, die je nach der grösseren oder geringeren Dissoziation Unterschiede zeigte.

H. Grossmann.

1031. Haber, F. und **Bruner,** L. — *„Das Kohlenelement, eine Knallgaskette."* ZS. f. Elektrochem., 10, p. 697—713, 1904.

Eisen wird in Natronschmelze durch eine Oxydhaut passiv. Passives Eisen und blankes Platin stellen gut definierte Sauerstoffelektroden in Ätznatronschmelze vor, sobald diese merklich manganathaltig ist. Das Sauerstoffpotential wird mit steigender Temperatur merklich unedler. Aktives Eisen und angreifbare Kohle stellen Wasserstoffelektroden in Ätznatronschmelze dar, deren Potential jenem des Wasserstoffgases von Atmosphärendruck in derselben Schmelze gleich ist. Das Potential der Kohle hängt dabei ganz von der Entwickelungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes ab.

Alkaliformiat und -Oxalat zerfallen in Ätzkali glatt unter Bildung von Alkalikarbonat und Wasserstoff. Der entstehende Wasserstoff allein ist elektromotorisch wirksam. Kohlenoxyd liefert mit geschmolzenen überschüssigen Ätznatron glatt Soda und Wasserstoff. Der entstehende Wasserstoff allein ist elektromotorisch wirksam. Das sogenannte Kohleelement (Eisen-Natronschmelze/Kohle) ist eine Knallgaskette, deren Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft stammt, während der Wasserstoff sich von der Wirkung der Kohle auf die Schmelze herschreibt. Die freie Energie der Knallgaskette in geschmolzenem Ätznatron wurde in befriedigender Übereinstimmung mit älter bekannten Werten für die Wasserzersetzung aus geschmolzenem, feuchten Ätznatron gefunden. Ihre Diskussion an Hand

der integrierten Helmholtzschen Formel nötigt zur Annahme sehr kleiner Wasserdampftensionen über geschmolzenem Ätznatron.

(Chemisch-Technisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

F. Warschauer.

1032. Möller, J. — *„Über elektrochemische Reaktionen in der organischen Chemie.“* Elektrochem. ZS., 11, p. 249—253, 1905.

In Form einer Übersicht über den heutigen Stand der präparativen organischen Elektrochemie werden die wesentlichsten organisch-elektrochemischen Oxydations- und Reduktionsvorgänge unter Hinweis auf die günstigsten Arbeitsbedingungen und unter Andeutung der massgebenden theoretischen Beziehungen kursorisch beschrieben. E. Abel.

1033. Law, H. D. — *„Electrolytic Oxidation of Aliphatic Aldehydes.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 198—206, 1905.

Two sets of experiments were carried out, the first to ascertain the volatile or gaseous substances which are produced, and the second to study the non-volatile soluble constituents. For the former purpose a Hofmann's apparatus was used, while for studying the soluble products, a porous cell was employed as anode compartment and a beaker placed in a vessel of cold water as cathode compartment. Sulphuric acid was used as the electrolyte. The chief product of oxidation of the lower aldehydes is the corresponding acid, but carbon monoxide and carbon dioxide are also produced by further oxidation, and in two cases small quantities of saturated hydrocarbons were formed. E. W. Lewis.

1034. Hamonet, J. — *„Contribution à l'étude des glycols normaux biprimaires.“* Bull. Soc. Chim., t. 33, p. 513—525, 1905.

On trouvera dans ce mémoire (p. 519) la synthèse de la diamyline du Butanediol 1—4 par électrolyse du β-amyloxypropanate de sodium.

C. Marie.

1035. Chilesotti, A. und **Rozzi,** A. — *„Sulla determinazione elettrolitica del molibdeno.“* (Über die elektrolytische Bestimmung des Molybdäns.) Gazz. chim. ital., XXXV, I, p. 228—236, 1905.

Die Brauchbarkeit der elektrolytischen Bestimmungsmethode des Molybdäns in schwach saurer Lösung von Kollok und Smith (Jour. Amer. Chem. Soc., 23, 669, 1901) wurde von den Verf. bestätigt. Bei Gegenwart von Alkalisalzen in grösserer Menge empfehlen sie jedoch den Niederschlag des Sesquioxyds mit Salpetersäure zu oxydieren, mit Ammoniak zu lösen und die mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerte Lösung noch einmal zu elektrolysieren, wobei man fast theoretische Werte für Molybdän erhält. Besonders in den Fällen, wo es sich um Trennung und Bestimmung des Molybdäns und der Alkalien handelt, ist die elektrolytische Bestimmungsmethode den übrigen chemischen überlegen. H. Grossmann.

1036. Rhodin, J. G. A. — *„Mass Analysis of Muntz's Metal by Electrolysis, and some Notes on the Electrolytic Properties of this Alloy (with discussion).“* Trans. Faraday Soc., I, p. 119—135, May 1905.

The first portion of the Paper describes an apparatus specially designed by the author for the accurate and rapid determination of the copper content of Muntz's alloy, and gives full working details.

In conclusion, the author discusses the electrochemical properties of Muntz's metal. The metal is largely used as a sheathing to protect ships' bottoms from certain mollusca and algae, and to be successful it should

dissolve in sea-water just to a sufficient extent as to render the surface poisonous, the best conditions being the equal dissolution of the copper and zinc. The author shows how these may be calculated approximately by supposing that the electrolytic dissolution rate is proportional to the heat of formation of the ultimate compounds (zinc and cuprous chlorides), and to the conductivities of the metals which dissolve. Assuming that both the chlorides of copper are formed and taking the mean of the results in the two cases, the best values are found to be 60·811 per cent. of copper and 39·189 per cent. of zinc, numbers which agree very closely with the results of practical experience. The author is now engaged in exhaustively investigating the absolute dissolution-velocity of pure Muntz's metal at a definite temperature, and he adds here a preliminary description of these experiments, describing in an appendix his most recent work on the subject. He finds that a binary alloy like Muntz's metal dissolves slowly at first, the velocity then quickly arrives at a maximum, then it falls suddenly remaining almost constant for some time, and finally a more or less rapid fall again occurs. During the period of constant velocity the surface must alter as the resistance capacity, if the action is galvanic. The seat of E. M. F. must be in the electrolyte, as the constancy of action indicates a steady E. M. F. of considerable magnitude.

It is probable that the result is influenced by the actual mass of metal present, relative to that of the solvent. The external pressure certainly exercises a very considerable effect on the reaction-velocity, by influencing the speed with which hydrogen can leave the surface of the metal.

The author promises further communications on the subject.

F. S. Spiers.

1037. „*Elektrometallurgie des Eisens. Die Verfahren zur Herstellung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege.*“ Elektrochem. ZS., 12, p. 16—17, 37—38, 1905.

Geschichtlicher Rückblick, die Arbeiten Siemens' und Despretz' betreffend; Verfahren von Stassano. E. Abel.

1038. Maximowitsch, S. — „*Ein neues Verfahren zur Herstellung des Elektrolyteisens.*“ ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 52—53, 1905.

Technischen Anforderungen genügen elektrolytische Eisenniederschläge nur, wenn sie aus Ferrobikarbonatlösungen gewonnen werden. Der Elektrolyt besteht aus Eisenvitriol, dem als Leitsalz $MgSO_4$ zugesetzt wird. Um einen Teil $FeSO_4$ in $Fe(CO_3H)_2$ überzuführen, wird $NaHCO_3$ zugefügt und während der Elektrolyse zeitweise ergänzt. Es bildet sich ein den Elektrolyten vor weiterer Zersetzung schützendes Häutchen auf der Oberfläche und die anfangs trübe Lösung klärt sich allmählich unter Ausscheidung eines voluminösen Niederschlags. Die Menge des gelösten $Fe(CO_3H)_2$ betrug 0,23%. Als Kathode wird zweckmässig eine behufs Abtrennung des Eisens schwach versilberte und jodierte Kupferplatte verwendet, die beste Stromdichte beträgt 0,3, die maximale 0,6 Amp. Das gewonnene Eisen ist zur Herstellung von Druckplatten ganz besonders geeignet, zeigt grosse Zugfestigkeit und ausserordentliche Biegsamkeit. Die Stromausbeute beträgt 97—99%. Der Vorzug des genannten Elektrolyten beruht wahrscheinlich darauf, dass die $H^{\cdot}$-Ionen durch die HCO_3'-Ionen weitgehend weggefangen werden, so dass Wasserstoff fast gar nicht zur Abscheidung gelangt. Die Güte des Niederschlages nimmt mit der Dauer der Elektrolyse zu. Weniger zufriedenstellende Bäder können durch Einleiten von CO_2 verbessert werden. E. Abel.

1039. Neumann, B. — *„Das Ruthenburgsche Agglomerationsverfahren."* ZS. f. Elektrochem., XI, p. 101—102, 1905.

Das Ruthenburg-Verfahren dient nicht zur eigentlichen Verschmelzung von Eisenerzen, sondern bezweckt nur eine Agglomeration der Erzpartikelchen, unter teilweiser Reduktion derselben. Verf. bespricht die Aussichten und Erfolge dieses Verfahrens und gibt Zahlen für den Energieverbrauch und Analysen des Produktes. Das Verfahren arbeitet noch sehr unvollkommen. Autoreferat.

1040. Snowdon, R. C. — *„The electrolytic precipitation of nickel on nickel."* Jour. Phys. Chem., 9, p. 399 &c., 1905.

The non-adherence of electrolytic nickel to nickel is due to the presence of a passive surface. If a piece of nickel is made cathode for a few minutes in an acid solution and is then plated at once with nickel, the deposit will adhere well. W. D. Bancroft.

1041. Mennicke, H. — *„Fortschritte auf dem Gebiete der Entzinnung von Weissblechabfällen und ähnlichen Materialien, sowie der dabei entstehenden Ab- und Nebenprodukte seit dem Jahre 1902, besonders in elektrochemischer Hinsicht."* Elektrochem. ZS., 11, p. 245—249, 1905.

Die Verfahren der Zinnwiedergewinnung gliedern sich in die rein elektrochemischen mit Stromzufuhr, in die elektrochemischen ohne Stromzufuhr und in die rein chemischen Entzinnungsverfahren. Die Zahl der in die erste Gruppe gehörigen neueren Prozesse ist gering. Die Methoden der elektrischen Zinnregenerierung ohne Stromzufuhr, die durch selbst erzeugte Energie die bisherigen Arbeitsweisen zu verbilligen suchen, z. B. das Patent von C. C. Luis auf ein Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von Weissblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie, haben sich in der Praxis bisher nicht bewährt. Unter den Vorschlägen zur rein chemischen Entzinnung ist das Patent Th. Twynams beachtenswert, nach welchem die zu entzinnende Ware in einen dickflüssigen Brei von konzentrierter NaCl-Lösung und Kokspulver getaucht, sofort wieder herausgenommen und während längerer Zeit zu Haufen geschichtet, der oxydierenden Wirkung der Luft ausgesetzt wird, wodurch das Zinn als hydratisches Zinnoxyd sich lockert und abfällt; Verf. zeigt, dass auch dieses Verfahren, so einfach es im Prinzip ist, ökonomisch hinter dem Ätznatronverfahren zurücksteht.

E. Abel.

1042. Mennicke, H. — *„Fortschritte auf dem Gebiete der Entzinnung von Weissblechabfällen und ähnlichen Materialien, sowie der dabei entstehenden Ab- und Nebenprodukte seit dem Jahre 1902, besonders in elektrochemischer Hinsicht."* Elektrochem. ZS., p. 1—6, 27—33, 1905.

In Fortsetzung früherer Publikationen wird über die neueren Verfahren, Vorrichtungen und Apparate zur Entzinnung von Weissblechabfällen kritisch berichtet, die bezügliche Literatur zusammengestellt und das Ätznatron- oder Stannatverfahren eingehender beschrieben. Verf. kommt zu dem Schlusse, dass trotz der vielen neuen Verfahren und Patente eine wirklich epochemachende Neuerung auf dem Gebiete der Weissblechentzinnung und der Aufarbeitung des Elektrolytzinnschwammes nicht zu verzeichnen ist. Ohne Zweifel ist der alkalische Entzinnungsprozess für den Grossbetrieb der derzeit beste, billigste und einfachste.

E. Abel.

1043. Bronn, J. — *„Zur Schmelzpunktbestimmung von Keramischen Produkten.“* ZS. f. angew. Chem., 18, p. 460—462, 1905.

Ein hierfür passender elektrischer Röhrenofen lässt sich verhältnismässig billig herstellen, indem ein genügend feuerfestes Rohr von etwa 7 cm Durchmesser mit kleinkörniger Kohlenmasse in einer Mulde umgeben wird. Die beiden Querseiten, die gleichzeitig als Elektroden dienen, werden aus Kohlenplatten gebildet. Die gew. Strassennetzspannung von 110—120 Gleich- oder Wechselstrom lässt sich ohne weiteres verwenden. Die im Innern des Ofens bis jetzt erreichte Temperatur betrug ca. 1850°. Würde man Röhren aus geschmolzener Magnesia erhalten können, so könnte man um ca. 200° höhere Temperaturen erreichen. Das Innere des Rohres ist auch während des Erhitzens sichtbar und zugänglich, so dass das Brenngut bezw. die Reaktionsmasse während des Erhitzens ausgewechselt werden kann.

Berlin-Wilmersdorf. (Eing. 19. Mai 1905). Autoreferat.

1044. Coehn, Alfred und **Barrat,** Wakelin. — *„Über Galvanotaxis vom Standpunkte der physikalischen Chemie.“* ZS. f. allgem. Physiol., V, p. 1—9, 1905.

Die Galvanotaxis (elektrische Orientierung und Wanderung lebender Organismen, insbesondere Protisten, unter dem Einflusse eines konstanten elektrischen Stromes) lässt sich nicht einfach als Kataphorese der suspendierten Tierchen (hier Paramäcien) deuten, schon weil getötete Tiere die Erscheinung nicht mehr zeigen. Auch die Annahme, dass die Entstehung von Zersetzungsprodukten (Säure, Alkali) an den Enden des Tieres die Ursache der Bewegung ist, es sich also im Grunde um „Chemotaxis“ handelt, ist zu verwerfen. Die Ursache der Galvanotaxis ist vielmehr in einer elektrischen Ladung des Tieres zu suchen, die sich ergibt aus der verschieden grossen Durchlässigkeit der Protoplasmamembran für die beiden Ionen eines Elektrolyten (z. B. von Na′ und Cl′ in NaCl-Lösungen). Da die Wanderungsrichtung dann von der Differenz der Konzentration der Ionen im Innern des Tieres und der umgebenden Lösung abhängt, muss die Wanderungsrichtung in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration verschieden sein, durch Nichtelektrolyte aber nicht beeinflusst werden. Die aus dieser Hypothese gezogenen Schlüsse auf die Wanderungsrichtung bestätigt der Versuch.

(Inst. f. physik. Chemie u. Physiol. Inst., Göttingen.)

H. Aron.

Photochemie einschl. Photographie.

1045. Crookes, W. — *„On the Coloration of Glass by Natural Solar and other Radiations.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 524—528 (April), 1905.

The assumption of a violet tint — which is not merely superficial — in many samples of glass containing manganese on exposure to sunlight is well known. The author quotes some examples of such coloration from correspondents in Bolivia and Chile. The phenomenon appears not to be universal and it is apparently associated with height above sea-level, which of course affects the atmospheric absorption. Such glasses are easily coloured by exposure to radio-active substances, and the author considers that the effects here observed are brought about in the same way by sunlight, which induces chemical change, ionises gases, produces phosphorescence, &c., just as radium does.

F. S. Spiers.

1046. Struthers, R. de J. F. and **Marsh,** J. E. — *„Photographic Radiation of some Mercury Compounds."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 377—380, 1905.

The compound of mercuric cyanide and phenylhydrazine

$$HgC_2N_2, 2(NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)$$

was found to act upon a photographic plate in a few hours through a sheet of paper, and also when a sheet of perforated zinc was enclosed between two pieces of paper and interposed between the plate and the substance. The blackening on development was very great under the perforations, but only slight under the metal, the latter effect being due to the action of the zinc itself.

The substance also acted through aluminium foil, even when at some distance from the plate. Experiments with quartz were inconclusive.

On examining the components of the substance it was found that phenylhydrazine acted more slowly and in a more diffused way than the mercury compound. In the case of mercuric cyanide some specimens were active, while some were not; the activity was in all cases destroyed by heat, but could be restored by moistening with water. When covered with water the cyanide was inactive. A number of other mercury compounds were examined. Mercuric chloride was active and retained its activity when distilled. Mercuric bromide, mercuric and mercurous nitrates were active. Mercuric iodide, sulphate, acetate, sulphide, oxide, mercurous chloride, sulphate, acetate, oxide and mercuric ammonium chloride were inactive or very slightly active. Redistilled metallic mercury was without action and so also were cuprous, silver and potassium cyanides.

E. W. Lewis.

1047. von dem Borne, G. — *„Die Wirkung von Gesteinen auf die photographische Platte als Mittel zu ihrer Untersuchung auf Radioaktivität."* Centralbl. f. Min., p. 58, 1905.

Das zu untersuchende Gestein wird geschliffen und poliert; die geschliffene Fläche mit Zelluloidlack überzogen, um eine direkte Wirkung auf die Platte zu vermeiden. Man kann dann auf der Platte Partien von schwächerer und stärkerer Wirkung beobachten, letztere oft mit gradlinigen Umrandungen, die den Begrenzungen der Mineralindividuen entsprechen. Eine allgemeine Verschleierung der Platte führt der Verf. auf die Wirkung der Emanation zurück.

D'Ans.

1048. Sebelien, J. — *„The Distribution of the Actinic Sunlight on the Northern Hemisphere at Summer Solstice."* Phil. Mag. (6), 9, p. 351 to 360, 1905.

This paper contains a discussion of the variation of the amount of actinic sunlight at different latitudes of the northern hemisphere, and of the relative amounts of direct insolation and diffused daylight.

The maximum amount of total actinic light is at 30° N. latitude; the maximum of direct insolation is also at 30° N. latitude; while that of diffused light is at the north pole. Though the amount of direct insolation at the equator is almost double that at the north pole, the total amount of actinic light at the equator is only slightly greater than at the pole.

The part of the sunlight referred to is that which causes the union of the explosive mixture of hydrogen and chlorine.

W. W. Taylor.

1049. Streintz, F. — „*Über die Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf Jodkalium.*" Physik. ZS., 5, p. 736—737, 1904.

Der Verf. vermutet, dass als Urheber der an metallischem Zink beobachteten spontanen Einwirkung auf die photographische Platte der von Nernst in die Elektrochemie eingeführte elektrolytische Lösungsdruck anzusehen wäre. Durch diesen würden positive Ionen in die Umgebung des Metalls entsendet, die ionisierend auf das Silbersalz der photographischen Platte wirken. Die Wirkung wäre dann um so ausgesprochener zu erwarten, je grösser der Lösungsdruck des Metalls, d. h. je elektropositiver dasselbe ist. Einige orientierende Versuche mit Magnesium, Kadmium und Aluminium scheinen in diesem Sinne bestätigend zu sein, indem blankes Magnesium und Aluminium in wenigen Minuten, Kadmium nach einigen Stunden deutliche Braunfärbung trockenen Jodkaliumstärkepapiers ergaben.

A. Becker.

1050. Hertzsprung, E. — „*Eine spektralphotometrische Methode.*" ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 15—27, 1905.

Verf. hat mit einem Quarz-Kalkspat-Spektrographen das Spektrum einer Petroleumlampe bei verschiedenen (mit einem Faktor von $\sqrt{10}$ ansteigenden) Expositionszeiten untereinander aufgenommen und das Negativ auf kontrastreich arbeitendes Papier kopiert; in diesem Positiv wurden auf den einzelnen Spektren solche Stellen, welche gleiche Schwärzung zeigten, aufgesucht. Die Empfindlichkeit der Platte für die diesen Punkten entsprechenden Wellenlängen ist dem Produkt der Energieintensität im verwendeten Spektrum und der Expositionszeit umgekehrt proportional.

Die Energieintensität ist nach der Wienschen Formel (in welcher $\frac{c_2}{T} = 8$ gesetzt wurde) berechnet worden; nach der Umrechnung des Prismenspektrums in das normale Spektrum liessen sich die Werte der relativen Empfindlichkeit für ein solches Spektrum von konstanter Energieintensität in allen Gebieten berechnen. Die Ergebnisse sind graphisch dargestellt und mit Messungen von J. M. Eder verglichen worden. Verf. bespricht noch die Anwendbarkeit seiner Methode zu photometrischen Vergleichungen, Absorptionsmessungen usw., sowie die Wahl der Koordinaten für die graphische Darstellung spektralphotometrischer Resultate, wobei zahlreiche interessante Kurventafeln mitgeteilt werden. K. Schaum.

1051. Crookes, Sir William. — „*On Europium and its Ultra-violet Spectrum.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 550—559, 1905.

Europium was discovered and separated from samarium by Demarçay in 1901. It is the first member of the terbium Group, preceding gadolinium, with an atomic weight 151,8 (Eu_2O_3). The author has obtained a good series of its photographed spectrum, which however is not yet reproduced.

F. S. Spiers.

1052. Lockyer, Sir Norman and **Baxandall**, F. E. — „*The Arc Spectrum of Scandium and its Relation to Celestial Spectra.*" With Tables. Proc. Roy. Soc., 74, p. 535—545, 1905.

Very little has been published regarding the spectrum of scandium. The prominence of its lines in some stellar spectra and in the chromospheric spectrum led to the compilation of this record.

The table at the end of the Paper gives the residuum of lines after the elimination of those due to impurities, and also gives the solar lines corresponding to those of scandium. F. S. Spiers.

1053. Lockyer, Sir Norman and **Baxandall,** F. E. — *„On the Stellar line near λ 4686.“* With plate. Proc. Roy. Soc., 74, p. 546—547, 1905.

In the photographic spectra of the 1898 eclipse was recorded a line λ 4685,90 for which no terrestrial origin could be found. The line λ 4685,97 has since been observed in a photograph of a helium spectrum — in one single case only. A line near the same position (mean λ 4686,4) has been recorded in several celestial spectra. According to Rydberg the stellar line near 4686 is probably the first of the principal hydrogen series. The authors point out the desirability of instituting further researches on the spectrum of helium under varying electrical conditions. F. S. Spiers.

1054. Lockyer, Sir Norman and **Baxandall,** F. E. — *„Note on the Spectrum of μ Centauri.“* Proc. Roy. Soc., 74, p. 545—550, 1905. One Table.

The authors discuss Pickering's results and show that nearly all the most marked bright-lines in μ Centauri (other than those of hydrogen) occupy positions closely corresponding to the most conspicuous of the enhanced lines of iron as well as to some of the stronger absorption lines of α Cygni, recorded by Pickering, and previously ascribed to Fe, Si, Cr, Mg, and Si. F. S. Spiers.

1055. Deslandres, H. et **d'Azambuja.** — *„Variations de spectres de bandes du carbone avec la pression, et nouveaux spectres de bandes du carbone.“* C. R., t. 140, p. 917—919, 1905.

Ces nouveaux spectres ont été obtenus avec CO et CO_2, et avec des électrodes de cuivre, d'argent ou d'aluminium; ils doivent être rapportés aux gaz employés et au mode d'exitation spécial avec inductance et capacité. L'intensité des bandes semble passer par un maximum pour 0,30 m. de mercure. C. Marie.

1056. Hartley, W. N. — *„The Spectrum generally attributed to ‚Chlorophyll‘ and its Relation to the Spectrum of Living Green Tissues.“* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1607—1617, 1904.

Marchlewski and Schunk (Trans. Chem. Soc., 77, p. 1080, 1900) having questioned the accuracy of the author's observations in connection with this subject (Trans. Chem. Soc., 59, p. 106, 1891), the experiments have been respeated and their results confirmed. The author has shown that the alcoholic extract of fresh green leaves and also the alcoholic extract of dried leaves do not give the same absorption spectrum as the material in the living leaf when examined under normal conditions.

The difference was believed to be due either to the formation or the occurrence of acid in the extract and in the dried leaves, this acid effecting chemical changes in the colouring matter. The same changes in the spectrum could be brought about in the living leaf in an oxidising atmosphere under the action of intense sunlight, and these are the conditions which would lead to the formation of an acid.

Further measurements of spectra are given confirming the accuracy of the original observations. E. W. Lewis.

1057. Kieser, Karl. — *„Über die sensibilisierenden Eigenschaften einiger Farbstoffe einer neuen Farbstoffklasse.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 6—15, 1905.

Verf. hat mittelst eines Gitterspektrographen das Sensibilisierungsvermögen der von W. König hergestellten Pyridinfarbstoffe untersucht, welche durch Einwirkung von Halogenzyan auf Pyridin resp. seine Homologe und nachfolgende Kombination mit aromatischen Aminen entstehen.

Die Dichte der gleichmässig belichteten und entwickelten Negative wurde von 100 zu 100 Å.-E. mit einem Polarisationsphotometer gemessen und in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge graphisch dargestellt. Von den 12 untersuchten Farbstoffen zeigten 8 Sensibilisierungsvermögen; 7 besitzen nur eine Absorptions- und Sensibilisierungsbande, deren Maxima auffallend weit (über 1000 Å.-E.) auseinanderliegen. Deutliche Beziehungen zwischen Lichtempfindlichkeit und Sensibilisierungsvermögen bestehen nicht, doch haben drei der nicht sensibilisierenden Farbstoffe die grösste Lichtbeständigkeit. K. Schaum.

1058. Mees, C. E. K. und **Sheppard,** S. E. — *„Über die Sensitometrie photographischer Platten."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 97 bis 121, 1905.

Die Verff. kritisieren die Scheiner-Edersche Methode zur Ermittelung des Schwellenwertes, sowie das Hurter-Driffieldsche Verfahren zur Bestimmung des Beharrungsvermögens photographischer Platten. Das Beharrungsvermögen ist bei konstanter Konzentration eines bestimmten Entwicklers von der Entwickelungsdauer meist, von der Temperatur des Hervorrufers ganz unabhängig; bei variabler Konzentration des Entwicklers ist jene Grösse konstant, wenn die Entwickelungszeit der Konzentration umgekehrt proportional ist; die Natur des Reduktionsmittels ist bei manchen Platten belanglos, bei anderen von grossem Einfluss auf das Beharrungsvermögen. Bromkalium verändert dasselbe in hohem Grade, muss also bei sensitometrischen Versuchen ausgeschlossen werden.

Bei der Sensitometrie orthochromatischer Platten verwenden die Verff. als Lichtquelle eine Azetylenlampe, deren spektrale Zusammensetzung durch ein geeignetes Lichtfilter auf die Zusammensetzung des Tageslichtes gebracht wird.

In einigen weiteren Abschnitten werden die Hurter-Driffieldsche Gleichung für die Schwärzungskurve und der darin enthaltene Entwickelungsfaktor besprochen. Zwei von dem Verf. berechnete und mitgeteilte Tabellen erleichtern den Fachgenossen die Anwendung der Hurter-Driffieldschen Formel.

Der an Einzelheiten sehr reichen Abhandlung ist eine sorgfältig bearbeitete Literaturzusammenstellung beigegeben. K. Schaum.

1059. Precht, J. und **Stenger,** E. — *„Über die chemische Farbenhelligkeit des Tageslichts."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 27—35, 1905.

Die chemische Farbenhelligkeit des Tageslichtes und ihre Veränderlichkeit werden auf Grund zahlreicher Messungen besprochen.

Die Ergebnisse zeigen zahlengemäss, in welchem Grade mit sinkender Intensität des Tageslichtes Grün und Rot in ihrer Wirksamkeit stärker abnehmen, als Blau. Die Resultate sind von besonderem Wert für die Dreifarbenphotographie. K. Schaum.

1060. Precht, J. und **Stenger,** E. — *„Photochemische Farbenhelligkeit des Bogenlichts."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 36—39, 1905.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Bogenlichtes vom Energieverbrauch sind photographisch untersucht und in Übereinstimmung mit den Forderungen der Strahlungsgesetze gefunden. K. Schaum.

1061. Precht, J. und **Stenger**, E. — *„Die Farbenwerte auf panchromatischen Platten in ihrer Abhängigkeit von der Entwickelungsdauer.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 67—74, 1905.

Die Verff. finden, dass bei Äthylrotemulsionsplatten das Verhältnis der chemischen Wirkung von Orange, Grün und Blau bestimmter Intensität in hohem Grade von der Entwickelungsdauer abhängig ist, indem es sich mit steigender Entwickelungszeit zugunsten der Grün- und Orangewirkung verschiebt.

Das Belichtungsverhältnis hinter Filtern für Dreifarbenaufnahmen muss also bei einer ganz bestimmten, auch bei der Bildhervorrufung einzuhaltenden Entwickelungszeit ermittelt werden. K. Schaum.

1062. Lehmann, H. — *„Zum Problem der Mischfarbenphotographie mittelst stehender Lichtwellen.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 165—172, 1905.

Die Photographie von Mischfarben nach der Lippmannschen Methode hat bisher keine befriedigenden Resultate gegeben. Verf. findet, dass an jeder Stelle des farbigen Bildes, an welcher eine Mischfarbe eingewirkt hatte, bei spektroskopischer Untersuchung die Farbenkomponenten zu erkennen waren, aber nicht in dem physiologisch richtigen Verhältnis. Diesen schwerwiegenden Übelstand beseitigt Verf. durch ein geeignetes Kompensationsfilter, welches die genaue Wiedergabe von allen Mischfarben, z. B. von Purpur, Rosa, Grau usw. gestattet.

Verf. konnte bei einem Vortrag 20 Minuten nach Einlegen der Platte das farbige Bild projizieren. K. Schaum.

1063. Reising, H. — *„Ein neuer Dreifarbenprojektionsapparat.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 40—43, 1905. K. Schaum.

Chemie.

1064. Paal, C. und **Amberger**, Konrad. — *„Über Palladiumwasserstoff.“* Ber. d. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1394.

Zum Vergleich mit kolloidalem Palladiumwasserstoff (s. das folgende Referat) wurde möglichst feinverteilter Palladiumwasserstoff aus Palladiumschwarz durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100—110° dargestellt. Man liess dann unter Durchleiten von H entweder auf Zimmertemperatur oder bis auf —10° abkühlen.

Die Menge des absorbierten H bestimmten die Verff. durch Erhitzen im CO_2-Strom und Auffangen des Gases in einem Schiffschen Azotometer. 1 Vol. Pd absorbierte bei verschiedenen Versuchen zwischen 392—674 Vol. H. Über 600 Vol. H. wurden aufgenommen, wenn nach dem Erhitzen im H-Strom bis auf —10° abgekühlt worden war.

Das Palladiumwasserstoffschwarz erwies sich je nach seinem H-Gehalt in verschiedenem Grade pyrophorisch. Die von Mond, Ramsay und Shields (ZS. f. physik. Chem., Bd. XXVI, p. 109) beobachtete maximale Aufnahme von 873 Vol. H konnte bei keinem Versuche erreicht werden.

C. Paal.

1065. Paal, C. und **Amberger**, Konrad. — *„Über kolloidale Metalle der Platingruppe. II.“* Ber. d. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1398.

In einer früheren Mitteilung (Ber. d. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 127) wurde u. a. auch die Darstellung von kolloidalem Pd beschrieben, welches

durch Reduktion einer wässerigen Lösung von $PdCl_2$, protalbinsaurem Na und NaOH mittelst Hydrazinhydrat entsteht und nach erfolgter Reinigung (Dialyse) als Adsorptionsverbindung mit protalbinsaurem Natrium in fester, kolloidal in Wasser löslicher Form erhalten werden kann. Wie Hydrazinhydrat reagiert auch gasförmiger Wasserstoff. Dabei entstehen Produkte, welche die grösste Ähnlichkeit mit den in der ersten Abhandlung beschriebenen kolloidalen Palladiumpräparaten zeigen. Sie unterscheiden sich nur durch einen etwas geringeren Gehalt an festem Palladiumhydrosol (nicht über 55 % Pd).

Die grosse Beständigkeit der kolloidalen Palladiumpräparate in trockenem Zustande gegen Temperaturen bis über 100 ° ermöglichte auch die Gewinnung von kolloidalem Palladiumwasserstoff durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100—110 °, nach vorhergehender Verdrängung der Luft durch CO_2. Die Menge des absorbierten Wasserstoffs liess sich durch Erhitzen im CO_2-Strom und Auffangen des dabei freiwerdenden Wasserstoffs über Kalilauge bestimmen.

Bei 8 Versuchen mit 4 Präparaten von kolloidalem Pd schwankte die Menge des okkludierten Wasserstoffs zwischen 291—420 Vol. auf 1 Vol. Pd bezogen.

Im wasserstoffreichsten Produkt war das Verhältnis von

$$Pd : H = 3 : 1.$$

Die durch Erhitzen im CO_2-Strom von H befreiten Pd-Präparate hatten, obwohl einzelne von ihnen längere Zeit auf 140 ° erhitzt worden waren, ihren Hydrosolcharakter fast unverändert bewahrt.

Die Präparate von kolloidalem Palladiumwasserstoff unterscheiden sich in festem Zustande und in Lösung nicht von den betreffenden kolloidalen Pd-Präparaten, doch zeigen erstere die dem Palladiumwasserstoff eigenen starken Reduktionswirkungen. An der Luft oxydiert sich kolloidaler Palladiumwasserstoff rasch zu Wasser und kolloidalem Pd.

Bei längerer Aufbewahrung erfahren auch die Präparate von kolloidalem Pd partielle Oxydation durch den Luftsauerstoff, wie Versuche an 3 älteren Pd-Präparaten zeigten, bei denen die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zwischen 2,6—4 % schwankte. C. Paal.

1066. **Paal**, C. und **Amberger**, Konrad. — „*Über Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium.*" Ber. d. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1406.

Wie in der vorhergehenden Mitteilung angegeben, lässt sich kolloidaler Palladiumwasserstoff in Kombination mit protalbinsaurem Na leicht auf trockenem Wege darstellen. Es war anzunehmen, dass die von den Verff. beschriebenen kolloidalen Pd-Präparate auch in Lösung befähigt sein würden, H zu absorbieren. Bei der geringen Beständigkeit des kolloidalen Palladiumwasserstoffs schien eine Überführung des eventuell entstandenen flüssigen Palladiumwasserstoffhydrosols in die feste Form fast aussichtslos, doch konnte seine Entstehung indirekt durch die dem Palladiumwasserstoff eigenen Reduktionswirkungen festgestellt werden. Wird in eine alkoholisch-wässerige Lösung von Nitrobenzol und kolloidalem Palladium Wasserstoff eingeleitet, so ist schon nach einer Viertelstunde Anilin nachweisbar.

In einer Reihe von Versuchen wurden wechselnde Mengen von kolloidalem Pd in je 10 cm³ Wasser gelöst, mit je 2 g Nitrobenzol, in 10 cm³ Alkohol gelöst, vermischt und teils bei 20 °, teils bei 70 ° Wasserstoff eingeleitet. Die Versuchsdauer betrug bei allen Versuchen 3 Stunden. (NB. Diese

Angabe fehlt infolge eines Versehens in der Originalmitteilung.) Das entstandene Anilin wurde als HCl-Salz zur Wägung gebracht.

Die Reaktionsfähigkeit der angewandten kolloidalen Pd-Präparate erwies sich verschieden und scheint vom Alter der Präparate abhängig zu sein. Wie zu erwarten, verläuft die Aktivierung lebhafter bei höherer Temperatur und ist ferner abhängig von der Menge des angewandten Pd. Bei den einzelnen Versuchen schwankte die Menge des innerhalb 3 Stunden aktivierten Wasserstoffs, aus der Gleichung

$$C_6H_5NO_2 + 6\,H = C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O$$

berechnet und auf 1 Vol. Pd-Hydrosol bezogen, zwischen 2950—74 900. Palladiumgel und Palladiumschwarz erwiesen sich unter den gleichen Versuchsbedingungen wirkungslos. C. Paal.

1067. Wedekind, E. — *„Über die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride.“* Chem. Ber., 38, p. 1228—1232, 1905.

Verf. ist bemüht, das aluminothermische Verfahren (nach Goldschmidt) bezw. die dabei erzeugten hohen Temperaturen für synthetische Zwecke, besonders für die Gewinnung von Verbindungen der Metalloide mit den Metallen nutzbar und dadurch den elektrischen Ofen — wenigstens in einigen Fällen — entbehrlich zu machen unter Berücksichtigung der Tatsache, dass man mit beiden Hilfsmitteln die erforderlichen extrem hohen Temperaturen von 2000—3000° erreicht. Der erste Erfolg nach dieser Richtung ist die Darstellung eines Manganborides MnB_2 aus dem sogen. „Mangan-Thermit“ (Mischung von Manganoxyd und Aluminium); die Versuchsanordnung war so getroffen, dass das naszierende feuerflüssige Metall direkt mit der erforderlichen Menge amorphen Bors in Berührung kam: die Vereinigung der Elemente erfolgt dann fast momentan. Aus dem erhaltenen kristallinischen Regulus können durch Behandlung mit Chlor bei schwacher Rotglut schwarze, glänzende Kristalle des Borides isoliert werden. Dasselbe ist durch seine Unbeständigkeit gegen Wasser und gegen verdünnte Säuren ausgezeichnet; es findet dabei eine lebhafte Entwickelung von Borwasserstoff statt, die an die Azetylenentwickelung aus Calciumkarbid erinnert. Ganz ähnliche Eigenschaften zeigt das Manganborid MnB, das aus Manganoxydyloxyd und überschüssigem Bor im elektrischem Ofen — mit einem Strom von 100—110 Amp. — dargestellt war (vergl. Binet du Jassoneix, Compt. rend., 139, 1209; Ref. No. 631). Dieses Bormangan kann auch aus den Elementen im elektrischen Ofen dargestellt werden; die Reaktion geht jedoch viel schwieriger vor sich. Die Manganboride sind im gepressten Zustande Nichtleiter des elektrischen Stroms, sind aber in ausgeprägter Weise magnetisch (vgl. F. Heusler, Schriften der Ges. zur Beförderung der ges. Naturwissenschaften zu Marburg, Bd. 13, p. 256, 1904).

(Chem. Universitätslaboratorium, Tübingen). Autoreferat.

1068. Bellucci, J. und **Parravano**, N. — *„Sulla costituzione di alcuni piombati.“* (Über die Konstitution einiger Plumbate.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, p. 378—386, 1905.

Die von Frémy entdeckten Plumbate von der Bruttoformel $PbO_3R_2 \cdot 3\,H_2O$ gehören nach der Ansicht der Verff. zu den analog zusammengesetzten Stannaten und Platinaten, mit denen sie isomorph sind (Zambonini). Das Kaliumsalz wurde bei der Behandlung von PbO_2 mit sehr konz. KOH in farblosen rhombischen Kristallen erhalten, die durch viel H_2O hydrolytische Spaltung erleiden. Beim Erhitzen auf 100° geht kein Wasser fort, bei

höherer Temperatur zerfällt das Molekül, indem Wasser entweicht, zugleich aber PbO_2 zu PbO reduziert wird. Das Wasser ist also wie bei Stannaten und Platinaten fest gebunden. Durch Umsetzung mit $Pb(OK)_2$ wurde das Bleisalz der Bleisäure, ebenfalls 3 Mol. H_2O haltig, als amorpher gelbroter Niederschlag erhalten. Andere Plumbate durch doppelten Umsatz darzustellen, gelang nicht. Es kommt den Plumbaten von Frémy deshalb aus chemischen und kristallographischen Gründen die Konstitutionsformel $(Pb(OH)_6)R_2$ zu.

Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit verdünnter Essigsäure fällt nicht die freie Säure $(Pb(OH)_6)R_2$ aus, sondern es entsteht unter Abspaltung von 4 Mol. H_2O das Anhydrid PbO_2.

Der geringen Stabilität der freien Hexaoxybleisäure im Vergleich zu den analogen Zinn- und Platinverbindungen parallel geht die geringe Beständigkeit der Chlorverbindungen des vierwertigen Bleis R_2PbCl_6 im Vergleich zu R_2SnCl_6 und R_2PtCl_6. H. Grossmann.

1069. Kuriloff, B. — „*K utscheniju ob ammiakatach.*" (Sur la théorie des ammoniacates en relation avec le problème de la classification chimique générale.) Dissert. Ékatérinoslaw, 1905, p. 1—117.

Les substances, composées de molécules d'ammoniaque, combinées avec les molécules des sels, des oxydes, des corps simples, sont connues sous le nom de combinaisons ammoniacales ou simplement, — d'ammoniacates. Ces combinaisons sont très nombreuses et souvent le même corp est capable de former plusieurs ammoniacates de compositions différentes.

Pour déterminer la composition des ammoniacates on se guide par la tension de leur dissociation en état solide, par les données de leur solubilité etc. — en générale, on suit les méthodes, basées sur „la loi des masses" et sur „la règle des phases".

Parmis les ammoniacates de différente composition on sépare avant tous ceux qui conservent leur composition avec tous les moyens de les obtenir, autrement dit, ceux auxquels la loi chimique fondamentale de la composition constante est admissible; les mêmes ammoniacates sont caractérisés par la proportion simple entre le nombre de molécules d'ammoniaque et celui de la matière produisante l'ammoniacate, c. a. d., que ces ammoniacates suivent aussi l'autre loi chimique fondamentale — la loi de rélations stéchiometriques simples des components.

Les combinaisons de ce genre (ammoniacates de première classe) se rapprochent aux combinaisons chimiques ordinaires; en les prenant pour point de départ nous arrivons au moyen de la transition graduelle d'un ammoniacate à l'autre, à toute la série d'ammoniacates dont les représentants les plus écartés laissent apercevoir des propriétés caractéristiques presque tout à fait nouvelles. Les ammoniacates de cette (seconde) classe ne possèdent pas la constance de la composition; le moindre changement dans les conditions de la réaction, à l'aide de laquelle on les produit, donne souvent un changement de composition de l'ammoniacate obtenue. Ceci peut être bien illustré par les études de l'auteur sur les ammoniacates du sel nitrique d'árgent; à côté de l'ammoniacate de composition constante

$$AgNO_3\ 2NH_3$$

on peut obtenir toute une série de systèmes cristalliques contenantes une quantité differente de NH_3.

En comparant la composition des ammoniacates de sels, formés par des éléments de la même famille, on aperçoit la répétition d'une, moins

souvent, de deux formes dans toute une série de compositions; ainsi, par exemple, les chlorure des métaux diatomiques — cuivre, mercure, zinc, cadmium, calcium, — forment, en dehors d'autres, des ammoniacates avec deux molécules, — les sels d'aluminium et de thallium — avec trois, les sels d'étain, de titan avec quatre molécules d'ammoniaque. Il est établi expérimentalement que la plupart de ces combinaisons particulières suivent la loi de la composition constante. Par cette raison, la répétition de la forme dans une série de combinaisons des éléments analogues peut servir entre autre encore de moyen, partiellement au moins, pour classer les ammoniacates dans la première ou dans la séconde classe.

Les lois de la composition constante et les relations stéchiometriques simples des components caracterisent les combinaisons chimiques ordinaires, dont l'ordre systématique est donné par la théorie atomique et par le système périodique. Les deux bases indiquées ne sont pas parfaites et si elles peuvent être appliquées à la classification des ammoniacates ce n'est qu'autant qu'elles sont applicables à la classification des combinaisons chimiques ordinaires.

En partant de la théorie atomique, la formule générale des ammoniacates peut être donnée par l'expression suivante:

$$M^{(n)} G_n \, nkNH_3$$

où M représente le métal n—atomique, G—la partie négative du sel, k—une quantité constante.

En appliquant cette formule aux ammoniacates dont la composition est établie nous recevrons le tableau suivant:

Le groupe du système periodique	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Signification de k	1	1	1	1	—	1	2	$1^1/_2$
Signification de nk	1	2	3	4	—	6	4	2

Ainsi, de même que les ammoniacates sont rangés en deux classes par l'application des lois fondamentales, comme il était dit plus haut, ici une partie d'entre eux trouvent leur place dans la classification ordinaire des combinaisons chimiques, tandisque les autres n'entrent pas dans l'ordre systématique usuel.

Maintenant il se présente la question, — quelle est donc la place des ammoniacates au milieu de tous les autres corps chimiques naturels et artificiels?

Les lois fondamentales de la chimie — de la composition constante et des relations stechiometriques simples des components furent créés par l'étude de la classe comparativement peu nombreuse de corps, dont la classification a été donnée dans la théorie atomique et dans le système périodique.

En dehors de cette categorie des corps il reste à la chimie une série infinie d'autres corps à étudier, de corps artificillement obtenus ou naturels, parmis lesquelles le progrès experimental fait paraitre des classes d'invidualités chimiques toujours nouvelles jusqu'à l'infinie. Au nombre de celles-ci il faut placer en première ligne les combinaisons d'absorption formès par les corps cristalliques (les solutions solides) ainsi que par les corps colloidales (hydrogèles).

Le dévelloppement de la théorie des colloides nous amêne avant tout à la conclusion qu'ici la loi de la composition constante ne peut être admise: on ne peut obtenir par deux procédés differents le même colloide. Il ne peut être question ici de simples rélations stechiometriques des components qui produisent le hydrogèle.

Sans aucun doute le principe de toute classification chimique générale doit être basée sur les lois chimiques fondamentales. La classe des combinaisons chimiques usuelles, qui sont reglées par la loi de la composition constante et par la loi de la relation simple des components, se présente d'abord tout-a-fait differente des colloides. Mais le principe fonda mental de toute science naturelle se caractérise par la continuité des modifications des propriétés en passant d'un corp à l'autre. D'où il suit, que la classification naturelle dans la chimie doit avoir pour base une évolution continue. Ainsi entre les combinaisons chimiques usuelles et les combinaisons d'absorption il doit y avoir aussi les substances intermediaires qui unissent ces deux classes très éloignées à première vue. Au nombre de ces substances intermediaires on peut rapporter les ammoniacates dont les uns sont reglés par les lois chimiques fondamentales et les autres pour lesquels l'application des lois mentionnées est limitée. L'étude de l'auteur sur la réaction d'ammoniaque avec les solutions de chlorure de zinc démontre la facilité avec laquelle les ammoniacates de la première classe passent aux ammoniacates de la séconde classe et aux colloides même quand ils sont produits par la même substance. D'ici on peut conclure que les solutions des ammoniacates de la première classe produisent en partie les hydrosols. La coagulation des ces hydrosols produit des hydrogèles dont la composition varie continuellement avec le temps suivant les conditions extérieures semblamblement aux combinaisons d'absorption typiques.

En étant un des représentants de la série intermediaire entre les combinaisons chimiques usuelles et les combinaisons d'absorption les ammoniacates ne se trouvent pas isolés parmi les autres corps et ne presentent rien d'exceptionnel. On aperçoit dans leurs propriétés une analogie avec les hydrates, avec les sels doubles et avec le nombre infini de corps qui sont formés par la combinaison des molécules entières des components. Les silicates, dont la composition peut être deduite de la composition des hydrates du silice, peuvent être placés jusqu'à un certain point dans cette catégorie de substances. On peut même dire en developpant cette idée qu'il est facile d'établir le passage des silicates aux conglomerates aussi compliquées que sont les sols. Nous retrouvons ici le passage de la matière de l'état statique des combinaisons chimiques ordinaires à l'état dynamique des colloides.

Il se présente ici la question, quelle peut être la dénomination qui pourrait embrasser les ammoniacates, les hydrates, les sels doubles et toutes les combinaisons analogues?

D'après la classification de la moitié du siècle dernier les hydrates et les ammoniacates formaient „les combinaisons du troisième ordre" et les sels — „les combinaisons du seconde ordre". Dans la chimie organique on applique quelquefois le nom „de produits d'addition" („Additionsprodukt") pour indiquer, que la substance donnée est formée par la combinaison des molecules entières. Aucune de ces dénominations n'est irréprochable. L'expression „les combinaisons du troisième ordre" est fondée sur une propriété exterieure, l'expression „les produits d'addition" indique le moyen ordinaire d'obtenir ces produits. Cette dernière expression a pourtant l'avantage d'indiquer encore les propriétés de la substance. Suivant la notion usuelle on entend sous le nom de produits d'addition les substances, qui alors qu'ils different de leurs components par les propriétés physiques n'en different en rien d'essentiel chimiquement. Cette propriété caractéristique

est réellement observée dans un grand nombre de hydrates, d'ammoniacates et de combinaisons analogues quoiqu'il ne faut pas oublier, que la marche des réactions, qui ont lieu ordinairement dans les solutions dépand aussi de la nature du corp dissolvant.

Ainsi en prénant en considération toutes les restrictions indiquées nous pouvons nous imaginer la classification générale très simple de tous les corps naturels ainsi qu'artificiels sous la forme simple de la chaine continue.

Le premier anneau de cette chaine chimique est représenté par les corps simples; ceux ci sont suivis par la classe des produits chimiques soumis aux lois de la composition constante et des rélations stechiometriques simples dont la classification est basée sur la théorie atomique et le systeme périodique. Ensuite arrivent les produits d'addition, pour lesquels l'application des lois fondamentales est considerablent limitée et qui en conséquence ne trouvent pas la place dans le cadre de la classification hystorique au moins pour un nombre de leurs représentants. Enfin nous avons les corps d'absorption et les colloides, qui ne suivent pas les lois fondamentales et se trouvent en dehors de la classification contemporaine. Le premier anneau de la chaîne chimique se trouve en liaison avec la matière primitive et le dernier — avec la plasme vivante.

Résumé d'auteur.

1070. Bellucci, L. — *„Über die Hexaoxyplatinsäure."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 168—184, 1905.

Siehe Ref. No. 781. Rudolphi.

1071. Bellucci, J. und **Parravano,** N. — *„Sopra una nuova serie di sali isomorphi."* (Über eine neue Reihe isomorpher Salze.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, I, p. 457—463, 1905.

Die Verff. geben ausführliche kristallographische Angaben über die isomorphen dem rhombischen System angehörigen Kaliumsalze, die sich von den Dioxyden des 4 wertigen Bleis, Zinns und Platins ableiten und denen, wie die Verff. in früheren Arbeiten nachgewiesen, die allgemeine Formel $(M(OH)_6)K_2$ zukommt. Die kristallographischen Messungen, die von Zambonini herrühren, stützen die chemischen Schlüsse der früheren Arbeiten. In ähnlicher Weise wie bei anderen isomorphen Gruppen verknüpft hier der Isomorphismus, unabhängig von dem etwas starren periodischen System Elemente verschiedener Gruppen. H. Grossmann.

1072. Smiles, S. — *„An Asymmetric Synthesis of Quadrivalent Sulphur."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 450—461, 1905.

The two isomeric d- and l-methylethylthetine l-menthyl ester bromides are produced in equal quantity by the interaction of methyl ethyl sulphide and l-menthyl bromoacetate.

This conclusion is based upon the following observations:

1. The product of the above-named interaction, when saponified by silver oxide or by cold concentrated hydrochloric acid, yields an inactive methylethylthetine.
2. The molecular rotatory power of the product lies nearly half-way between those of the dimethyl and diethyl derivatives. The molecular rotations of the corresponding platinichlorides stand in a similar relation to one another.
3. The platinichloride of dl-methylethylthetine l-menthyl ester bromide. prepared from l-menthol and the acid bromide of dl-methylethyl-

thetine, has the same rotatory power as the platinichloride prepared from the product of the asymmetric synthesis.

E. W. Lewis.

1073. Archibald, E. H. and **McIntosh,** D. — *„The Basic Properties of Oxygen. Additive Compounds of the Halogen Acids and Organic Substances and the Higher Valencies of Oxygen. Asymmetric Oxygen."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 919—930, 1904.

Reference is made to some of the more important papers on the subject of the higher valency of oxygen, and to Schmidt, „Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes" for a full account. The authors then proceed to describe their own experiments on the basic properties of oxygen, detailing the preparation and analysis of compounds of the halogen acids with acetone, ether and propyl alcohol. These compounds were found to have the following compositions:

1. Acetone hydriodide $[(CH_3)_2 \cdot CO,]_2$ HI.
2. Acetone hydrobromide $(CH_3)_2 \cdot CO$, HBr.
3. Acetone hydrochloride $[(CH_3)_2 \cdot CO]_2$, 5 HCl.

4. Ether hydriodide $(C_2H_5)_2O$, HI.
5. Ether hydrobromide $(C_2H_5)_2O$, HBr.
6. Ether hydrochloride $(C_2H_5)_2O$, 5 HCl.

7. Propyl alcohol hydriodide $C_2H_5 \cdot OH$, 2 HI.
8. Propyl alcohol hydrobromide $C_2H_5 \cdot OH$, 2 HBr.
9. Propyl alcohol hydrochloride $C_2H_5 \cdot OH$, 5 HCl.

In the constitutional formulae ascribed by the authors to these compounds oxygen functions as an atom possessing four valencies in the case of Nos. 1, 2, 4 and 5, six valencies in Nos. 7 and 8, eight valencies in No. 3 and twelve in Nos. 6 and 9.

Alternative formulae based on the assumption of the tervalency of the halogens are also given.

The authors regard the third and fourth bonds of oxygen as amphoteric, that is, slightly negative as well as positive, since ethers and alcohol give conducting solutions in liquid ammonia.

A compound of anisole and hydrobromic acid, having probably the constitution

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \nearrow H \\ & O & \\ C_6H_5 \nearrow & & \searrow Br \end{matrix}$$

and in which, therefore, the oxygen is asymmetric, has been obtained and is under investigation.

E. W. Lewis.

1074. Bruni, G. und **Tornani,** E. — *„Sui picrati di composti non saturi."* (Über Verbindungen ungesättigter Körper mit Pikrinsäure.) Gazz. chim. ital., XXXIV, II, p. 474—479, 1904.

Additionsverbindungen mit Pikrinsäure finden sich besonders bei aromatischen Körpern. Vor allem bilden die Nitroverbindungen mit Ausnahme des Trinitromesithylens derartige früher als Molekularverbindungen bezeichnete Additionsprodukte. Abkömmlinge des Dibenzyls, Diphenylmethans und

Styrols, d. h. gesättigte und ungesättigte fettaromatische Körper waren unwirksam. Die Verff. untersuchten Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette und fanden, dass nur Verbindungen welche die Gruppe Propylen

$$—CH = CHCH_3$$

enthielten, nicht aber Derivate des Allylens

$$—CH_2CH = CH_2$$

zur Addition mit Pikrinsäure befähigt seien. Dieser Umstand gibt ein einfaches Mittel zur Konstitutionsbestimmung der Seitenkette. Neu dargestellt werden die Pikrinsäureverbindungen des Methyleneugenols, Isosafrols, Isoapiols und des Asarons.

Bologna, Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

H. Grossmann.

1075. Bruni, G. und **Fornara,** C. — *„Sopra i sali di rame e di nickel di alcuni aminoacidi."* (Über die Kupfer- und Nickelsalze einiger Amidosäuren.) Gazz. chim. ital., XXXIV, II, p. 519—524, 1904.

Versuche über die Kupfer- und Nickelsalze der folgenden Aminosäuren des Glykokolls, des α-Alanins, der α-Aminobuttersäure, des Leuzins, der Asparaginsäure und des Asparagins führten die Verff. zu der Ansicht, dass diese Verbindungen nicht als normale Salze, sondern als wenig dissoziierte Komplexverbindungen aufzufassen sind; da sie in der Farbe (die Kupfersalze sind violett, die Nickelsalze blau wie die Ammoniakadditionsprodukte) und in der analytischen Reaktion starke Abweichungen von den einfachen Metallionen aufweisen.

Dagegen verhalten sich die Salze der o-, m- und p-Amidobenzoesäure normal. Analysiert wurden die Kupfersalze des Glykokolls und Alanins $(C_2H_4O_4N)_2CuH_2O$ und $(C_3H_6O_3N)_2CuH_2O$ (Strecker-Lieb. Ann., 75, p. 29, 1850). Neu dargestellt die Nickelsalze

$$(C_2H_4O_4N)_2Ni\ 2\ H_2O \text{ und } (C_3H_6O_3N)_2Ni\ 4\ H_2O.$$

Besonders stark komplex sind die Kupferverbindungen.

$$KOH,\ Na_2CO_3,\ K_4Fe(CN)_6 \text{ und } KCNS$$

verursachen keine, Na_2S unvollständige Fällung, weniger komplex sind allgemein die Nickelsalze, jedoch gibt das Nickelsalz der Asparaginsäure mit KOH und Na_2CO_3 keine Fällung, während Na_2S eine partielle Ausscheidung hervorbringt.

Zur Erklärung dieser abweichenden Reaktionen erscheint den Verff. für das Glykokollkupfer folgende Konstitutionsformel am wahrscheinlichsten

```
CH2
 |  \NH2
COO/  \
       >Cu
COO\  /
 |  /NH2
CH2
```

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Bologna, Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

H. Grossmann.

1076. Dobbie, J. J. and **Tinkler,** C. K. — *„The Constitution of Phenylmethylacridol."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 269—273, 1905.

An application of the method of absorption spectra (cf. Trans. Chem. Soc., 83, p. 598, 1903; 85, p. 1005, 1904; see also these Abstracts No. 1619, 1904) to the case of phenylacridine methiodide and the hydroxy

compound obtained from it by the action of alkali, has resulted in a confirmation of Hantzsch's view, based on conductivity experiments (Ber. d. deutsch. chem. Ges., 32, p. 575, 1899), that the latter compound possesses a carbinol structure, the change occurring at the moment of precipitation:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\|\\N(CH_3)I\end{matrix}\right>C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_5)(OH)\\ \\N(CH_3)\end{matrix}\right>C_6H_4$$

Phenylacridine methiodide Phenylmethylacridol

The spectra of these two substances are found to differ widely, whereas those of phenylmethylacridol agree very closely with those of dihydrophenylacridine, which has the structure

$$C_6H_5\left<\begin{matrix}C(C_6H_5)H\\ \\NH\end{matrix}\right>C_6H_4$$

E. W. Lewis.

1077. **Bone,** W. A. and **Wheeler,** R. V. — *„The Combustion of Ethylene."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1637—1663, 1904.

An extension of the authors' researches on combustion to the case of ethylene. (See Trans. Chem. Soc., 81, p. 536, 1902; 83, p. 1074, 1903; 85, p. 693, 1904; cf. these Abstracts No. 536).

The authors regard the combustion of a hydrocarbon as essentially a process of hydroxylation, followed by thermal decompositions into simpler products, and would represent the combustion of ethylene as occurring after the following scheme:

$$\begin{matrix}H\cdot C\cdot H\\ \|\\ H\cdot C\cdot H\end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Stage 1}}{\begin{matrix}H\cdot C\cdot OH\\ \|\\ H\cdot C\cdot H\end{matrix}} \longrightarrow$$

$$\underset{2a}{\begin{matrix}H\cdot C\cdot OH\\ \|\\ H\cdot C\cdot OH\end{matrix}} \longrightarrow 2\left\{\underset{\underset{2b}{CO + H_2}}{\begin{matrix}H\\ |\\ O:C\cdot H\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\underset{3}{CO + H_2O}}{\begin{matrix}H\\ |\\ O:C\cdot OH\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\underset{4}{CO_2 + H_2O}}{\begin{matrix}OH\\ |\\ O:C\cdot OH\end{matrix}}\right\}$$

(2a + 2b = 2)

In summarising the evidence in favour of this view, the authors point out that it can best be judged by a perusal of the experimental portion of the paper.

The main points are as follows:

1. There is no preferential combustion of either carbon or hydrogen when ethylene interacts with sufficient oxygen to burn it completely to steam and oxides of carbon. The separation of carbon and hydrogen, when it does occur, it to be entirely ascribed to secondary thermal decompositions.
2. Formaldehyde is the most prominent intermediate oxidation product, and at low temperatures its formation is probably preceded by that of a less oxygenated product.
3. The formation of aldehydes precedes that of steam and oxides of carbon.
4. The stage in the combustion process at which secondary decompositions set in is determined entirely by the temperature conditions.

Below the ignition point such changes do not come into play to any appreciable extent until stage 3 is reached. The greater part of the formic acid then decomposes into carbon monoxide and steam, the remainder being oxidised to carbonic acid (stage 4) which in turn breaks down into CO_2 and steam. Above the ignition point the formaldehyde produced rapidly decomposes into CO and hydrogen.

5. There is no separation of carbon or liberation of acetylene, even in the explosive combustion of ethylene, except when the oxygen present is insufficient to burn the hydrocarbon to formaldehyde. In such circumstances, the excess of ethylene is thermally decomposed, yielding carbon, hydrogen, methane and traces of acetylene. Some evidence was obtained of the transformation of the initial product,

$$CH_2 : CH \cdot OH,$$

into the isomeric acetaldehyde, which is then independently oxidised to CO, water and formaldehyde.

The authors believe that at high temperatures (e. g. in the explosion wave) there is a direct passage from

$$\begin{matrix} H \cdot C \cdot H \\ \| \\ H \cdot C \cdot H \end{matrix} \quad \text{to} \quad \begin{matrix} H \cdot C \cdot OH \\ \| \\ H \cdot C \cdot OH \end{matrix},$$

as the result of collisions between single molecules of ethylene and oxygen.

E. W. Lewis.

1078. Kling, A. — „*Sur les hydrates d'acetol.*“ C. R., t. 140, p. 1040 à 1042, 1905.

L'étude de la viscosité des solutions tend à faire admettre l'existence des hydrates

$$C_3H_6O_2\ H_2O \qquad C_3H_6O_2\ 2\,H_2O.$$

C. Marie.

1079. Berthelot, M. — „*Sur l'emploi du tube chaud et froid dans l'étude des réactions chimiques.*“ C. R., t. 140, p. 905—914, 1905.

L'auteur étudie l'influence du refroidissement brusque sur un certain nombre de corps gazeux (O, N + O, C + H, C_2H_2, CH_4 etc.) chauffés à 1300—1400° dans un tube de silice. Les résultats constatés sont différents de ceux obtenus avec le tube chaud et froid de St. Claire Deville; ils tendent à infirmer les interprétations relatives à la formation de certains corps gazeux aux hautes températures et sous leur seule influence.

C. Marie.

Varia.

1080. Nold, A. — „*Grundlagen einer neuen Theorie der Kristallstruktur.*“ ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 433—474, 1905.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der ersten des Verf. (ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 13—48).

Es werden die früheren Betrachtungen auf die weiteren möglichen Raumringe ausgedehnt und zum Abschluss gebracht.

D'Ans.

1081. Zambonini, F. — „*Kristallographische Untersuchung der racemischen und aktiven p-Methoxymandelsäure.*“ ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 270 bis 276, 1905.

Rechtssäure mit $2H_2O$: monoklin sphenoidisch. Spez. Gew. 1,339 18°.
a : b : c 1,4199 : 1 : 2,1315 $\beta = 100^0 44'$.
Rechtssäure, wasserfrei: monoklin sphenoidisch. Spez. Gew. 1,354 16°.
a : b : c 1,4207 : 1 : 2,2277 $\beta = 93^0 47{,}5'$.
Linkssäuren dieselben Formen wie die Rechtssäuren, nur enantiomorph mit diesen. Alle spaltbar nach (100). Der Wassergehalt hat einen sehr geringen Einfluss auf die Kristallform.

Die Racemverbindung ist in der Kristallform, wie schon in anderen Fällen beobachtet, von den aktiven Säuren ziemlich verschieden.

Monoklin prismatisch. Spez. Gew. 1,307 16°.
a : b : c 1,7997 : 1 : 3,6320 $\beta = 103^0 36'$.

Die Racemverbindung entsteht aus den aktiven unter Kontraktion.

Die Mandelsäure steht in morphotropischer Beziehung zur p-Methoxymandelsäure, der Ersatz von H durch — OCH_3 wirkt morphotropisch stärker auf die a-Achse, als auf die c-Achse. D'Ans.

1082. Böcker, E. und **Kämmerer**, P. — *„Kristallographische Bestimmungen an den eine neue Art von optischer Isomerie darbietenden Modifikationen des Benzoylmethylhexanonoxims.“* Centralbl. f. Min., p. 178 bis 184, 1905.

Von Wallach (Lieb. Ann., 332, p. 337, 1904) sind von den sechs möglichen Isomeren des Benzoylmethylhexanonoxims vier dargestellt worden.

Die Verf. haben nunmehr die kristallographischen Untersuchungen dreier dieser Modifikationen (d-α, l-β, i-α) ausgeführt.

d-α ist monoklin hemimorph, l-β rhombisch hemiëdrisch, i-α monoklin holoëdrisch. Für i-β nehmen die Verf. an, dass es wahrscheinlich rhombisch holoëdrisch, l-α und d-β enantiomorph mit den anderen sein dürften.
D'Ans.

1083. Jaeger, F. M. — *„Über morphotropische Beziehungen bei den in der Aminogruppe substituierten Nitroanilinen.“* ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 113—146, 1905.

Der Verf. hat eine grosse Reihe (21) von im Kern, wie auch in der Aminogruppe substituierte Nitroaniline kristallographisch untersucht, um die morphotropischen Wirkungen der Substituenten zu bestimmen.

Die einzelnen kristallographischen Angaben müssen im Original nachgesehen werden, von allgemeinen Schlüssen sei hier hervorgehoben, dass die Einführung eines Alkylrestes in die Aminogruppe eine schwächere morphotropische Wirkung ausübt, als bei Einführung in den Kern; die Zunahme des Äquivalent-Volumens bei Einführung ein und desselben Restes ist für die verschiedenen Stellungen verschieden, ebenso wenn der Substituent ein- oder mehrmals in der Verbindung schon vertreten ist; die Stelle, welche den grössten-Volumwert für das substituierende Derivat ergibt, gibt auch die relativ kleinste Symmetrie, es erscheint also, als ob die symmetrieändernde Kraft dem Volum des Substituenten proportional wäre; bei Benzolabkömmlingen gehen die relativen sterischen Verhältnisse antiparallel mit der morphotropischen Änderung, die die Substituenten hervorrufen.

Ferner wird der Zusammenhang von Farbe und Substituenten erörtert, und darauf hingewiesen, dass die Nitrosogruppe sich in ihren morphotropischen Wirkungen der Nitrogruppe sehr ähnlich zeigt.
D'Ans.

1084. Rakusin, M. — *„Ob otnošenii pensylwanskoj nefti i jeja produktow k polarisowannomy swietu.“* (Über das Verhalten der pennsylvanischen Naphtha gegen das polarisierte Licht.) Journ. russ. phys.-chem. Ges., 37, p. 221—224, 1905.

Nachdem ich im vorigen Jahre rechtsdrehende amerikanische Schmieröldestillate beobachtete, deren Rotationskonstanten ca. 8 mal kleiner waren, als die der entsprechenden kaukasischen Produkte, entschloss ich mich, die pennsylvanische Naphtha selbst auf ihre optischen Eigenschaften zu prüfen und die Drehungen ihrer Laboratoriumsdestillate und des Kolbenrückstandes zu untersuchen.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

No. des Objektes	Name der Produkte, ihre Herkunft usw.	Farbe	Spez. Gewicht
1.	10 %ige Lösung pennsylvanischer Naphtha im Benzol	braun	—
2.	Fraktion von 80—100 ° C.	farblos Flüssigkeiten ohne Dichroismus	0,7225 (15°)
3.	„ „ 110—200 ° C.		0.7744
4.	„ „ 200—250 ° C.		0,8140
5.	3 %ige Lösung des Rückstandes in Benzol	dunkelbraun	—

No. des Objektes	Drehungsvermögen in Saccharimetergraden bei einer Rohrlänge 200 mm	100 mm	50 mm	Anmerkungen
1.	undurchdringlich für den Strahl		$<+0{,}1^{\circ}$	deutlicher Dichroismus
2.	—	$<+0{,}1^{\circ}$	—	
3.	$+0{,}2^{\circ}$	—	—	
4.	—	$+0{,}1^{\circ}$	—	Stich ins Gelbe
5.	undurchdringlich für den Lichtstrahl		$+0{,}1^{\circ}$	starker Dichroismus.

Diese Tabelle führt zu lehrreichen Schlüssen:

1. Die unraffinierten pennsylvanischen Destillate sind aktiv. Mithin steht die Aktivität in keinem Zusammenhange mit dem Raffinierprozess, wie ich anfänglich annahm. Meine ursprüngliche Annahme der „zusammengesetzten Komplexe“ im Sinne von Biot *und* Pasteur erweist sich also als überflüssig.
2. Die der pennsylvanischen Naphtha zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe haben also asymmetrischen Bau und die Naphtha selbst wahrscheinlich organischen Ursprung.
3. Die vermeintliche Abwesenheit der kohligen Substanzen in der Naphtha führte zur Annahme der Unmöglichkeit ihres vegetabilischen Ursprungs. Diese Ansicht erscheint also als unstichhaltig, und muss aufgegeben werden.
4. Der relative Gehalt an kohligen Substanzen kann als Mass des geologischen Alters einer Naphtha dienen, und ist im Entstehungsprozess einer jeden Naphtha eine unzweifelhafte Verkohlungsperiode anzunehmen, die bei der pennsylvanischen Naphtha von kleinerer Dauer anzunehmen wäre, als bei der kaukasischen, da der Gehalt an kohligen Substanzen bei der ersteren ca. viermal kleiner ist als bei der letzteren.
5. Je weiter die Verkohlung eines Naphthaproduktes fortgeschritten ist (je grösser die Inhomogenität einer Lösung überhaupt),

desto grösser die Undurchsichtigkeit gegenüber dem polarisierten Lichtstrahl. Das sieht man an den optischen Eigenschaften des Kolbenrückstandes.

6. Die Untersuchung mittelst des polarisierten Lichtstrahls muss auf alle Flüssigkeiten (Lösungen) ausgedehnt werden, die dann folgendermassen zu klassifizieren sind:
   1. optisch durchsichtige Flüssigkeiten (aktiv oder inaktiv),
   2. optisch undurchsichtige Flüssigkeiten (Aktivität unerforschbar) und
   3. Lösungen, die als Übergangsstufen zwischen den ersten beiden Klassen zu betrachten sind, da in der Natur plötzliche Übergänge nicht zulässig sind. Autoreferat.

1085. Pawlewski, Br. — *„O czynnosci optycznej produktów naftowych.“* (Über die optische Aktivität der Naphthaprodukte.) Chem. Polski, 5, p. 337—338, 1905.

Verf. hat sowohl die galizische Naphtha, wie auch ihre Produkte, auf ihre optische Drehung untersucht, ohne irgend eine Ablenkung zu konstatieren. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Centnerszwer.

1086. Wagner, E. — *„Metallmanometer als Hochdruckpräzisionsmesser, geprüft mit dem Amagatschen Manometer.“* Ann. d. Phys., 15, p. 906 bis 953, 1904.

Einen besonderen Teil vorliegender Arbeit bildet die experimentelle Bestimmung des Übertragungsverhältnisses der Kolben am Amagatmanometer. Verf. lässt dabei einen bekannten Quecksilberdruck p auf den zu bestimmenden Kolben wirken und äquilibriert diesen Druck durch die Kraft k in Gewichten. Der „funktionelle“ Querschnitt Q des Kolbenzylindersystems ist dann $\frac{k}{p}$. Durch diese Bestimmung wird die Genauigkeit der Angaben des Amagatmanometers auf $\pm$ 0,5 Promille verbürgt; die Empfindlichkeit des Instruments war $\pm$ 0,025 Atm.

Mit diesem Manometer werden ein Magdeburger (von der Firma Schäffer-Budenberg) und ein Genfer Federmanometer (von Bourdon, Paris) verglichen.

Über die Resultate berichtet Verf. etwa folgendes:

Das Magdeburger Instrument gestattet in seinem ganzen Druckbereich (300 Atm.) unter gleichen Gebrauchsbedingungen eine Konstanz seiner Angaben auf $\pm$ 0,08 Atm. Der Einfluss der Temperatur liess sich mit Sicherheit ermitteln; die elastische Nachwirkung erwies sich für typische Gebrauchsweisen des Manometers als gesetzmässig und kann daher berücksichtigt werden. Die Reste von Fehlern hieraus sind höchstens $\pm$ 0,03 Atm., so dass $\pm$ 0,11 Atm. als möglicher Fehler die Grenze der Genauigkeit des Manometers ist.

Das Genfer Instrument zeigte qualitativ überall gleiches Verhalten. Aber sowohl die zeitlich fortschreitende Änderung seiner Angaben, als auch die Grösse seiner Temperatur- und Nachwirkungskorrektionen, welche sich auf das zwei- bis vierfache gegenüber dem anderen Instrument belaufen, sowie seine Zeigermängel machen es zu Präzisionsmessungen viel weniger tauglich. Man kann die möglichen Fehler der geeichten Angaben auf $\pm$ 0,5 Proz. schätzen. Rudolf Schmidt.

1087. Pollak, J. — „*Notiz, einen Quecksilberdestillierapparat betreffend.*“ Ann. d. Phys., 15, p. 1049—1050, 1904.

Verf. beschreibt einen leicht herzustellenden Vakuumdestillierapparat, der elektrisch geheizt wird und eine selbsttätige Regulierung des Quecksilberniveaus gestattet, so dass er tagelang ohne Aufsicht funktioniert. Betreffs der Konstruktionseinzelheiten sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Rudolf Schmidt

1088. Dony-Hénault, O. — „*Eine neue Regulierröhre für Thermostaten.*“ ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 3—5, 1905.

Verwendet man im Ostwaldschen Thermostaten als Regulierflüssigkeit Toluol, so ist bei längerem Gebrauche unvermeidlich, dass das Toluol zwischen dem Quecksilber und dem Glase durchkriecht und durch Bildung einer Schicht auf dem Hg-Meniskus das Funktionieren des Regulators verhindert. Der Ersatz von Toluol durch $CaCl_2$-Lösung ist mit einer Einbusse an Empfindlichkeit verbunden, da der Ausdehnungskoeffizient von $CaCl_2$-Lösung weit geringer ist als der von Toluol. Der Nachteil der Toluolflüssigkeit lässt sich jedoch vermeiden, wenn man zwischen ihr und der Quecksilbersäule eine Schicht NaCl-Lösung einschaltet. Die apparatliche Abänderung, die diesbezüglich der Regulator erfährt, muss im Originale nachgelesen werden. Die hierdurch bewirkte Empfindlichkeit des Regulators ist eine ausserordentlich grosse; Temperaturschwankungen von weniger als 0,001^0 verursachen schon eine automatische Einstellung der Flamme, vorausgesetzt, dass die Temperatur der Umgebung nicht zu sehr variiert. Die Schädlichkeit von Temperaturschwankungen im umgebenden Raume kann übrigens herabgedrückt werden, indem man entweder die ausserhalb der Flüssigkeit stehenden Teile der Regulierröhre mit einem Wärmeschutz umkleidet, oder indem man den Apparat möglichst vollständig in das Bad eintauchen lässt. E. Abel.

Bücherbesprechungen.

1089. Kohlrausch, Friedrich. — „*Lehrbuch der praktischen Physik.*“ Zehnte vermehrte Aufl., XXVIII u. 656 S., Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1905. Preis geb. 9 Mk.

Jede Neuauflage dieses vortrefflichen Lehrbuches der praktischen Physik zeigt, dass sein Verf. sich unausgesetzt mit dem Ausbau und der Erweiterung des Buches beschäftigt. Auch diese neue Auflage bietet daher keinen einfachen Abdruck der vorigen, sondern eine wesentlich vervollständigte neue Bearbeitung derselben. So sind u. a. die folgenden Gegenstände neu aufgenommen. Zunächst bei der Bestimmung empirischer Konstanten mit kleinsten Quadraten eine allgemeine Methode. welche die Fehler auf alle beobachteten Grössen zu verteilen gestattet. Ferner seien folgende Abschnitte genannt: Spezifische Wärme von Gasen, Diffusionskonstante, Beobachtungen an ionisierten Gasen, ein Schema der Messungen am Drehstrom; sodann die optischen Pyrometer, das astatische Torsions-Magnetometer, die elektrischen Wellenmesser; auch die kritischeren Behandlungen der Reibungskapillaren und des Quadrantelektrometers verdienen erwähnt zu werden. Auch einige neue Tabellen sowie eine Sammlung elementarer mathematischer Formeln sind hinzugekommen. Dadurch ist der Umfang des Buches im ganzen um ca. 3 Bogen gestiegen. Rudolphi.

1090. Grassi, M. — „*Notizie sulla teoria degli ioni nelle soluzioni acquose.*" (Notizen über die Theorie der Ionen in wässerigen Lösungen.) Mit Vorwort von A. **Battelli.** Pisa, Verl. E. Spoerri, 274 S., mit 6 Abbild. Fr. 8.

Die neue wertvolle Abhandlung über die Ionentheorie besteht aus einer Einleitung, aus drei Büchern und einem Anhang.

In dem ersten Buch behandelt der Verf. die osmotischen Eigenschaften der Lösungen und die elektrischen Eigenschaften der Ionen; in dem zweiten die Wanderung der Ionen und die Bewegungszahlen, die Konzentrationsketten, die elektrolytischen Erscheinungen, die Theorie des Reststromes, die Diffusionserscheinungen der Elektrolyte; in dem dritten die Gleichgewichtserscheinungen zwischen Elektrolyten und die optischen, katalytischen, physiologischen Eigenschaften der Ionen.

Der Anhang enthält nützliche und interessante Betrachtungen über die thermodynamischen Sätze, die Entropie, das thermodynamische Potential usw. Der ganze Gegenstand ist vom reinen physikalischen und mathematischen Standpunkte behandelt; die klare und genaue Darstellung empfiehlt das Buch den Lesern besonders. M. G. Levi.

1091. Ostwald, W. — „*The Principles of Inorganic Chemistry.*" Translated by Dr. Alex. **Findlay.** London, 1904, Macmillan & Co., pp. 799. Price 18/— net.

1092. Nernst, W. — „*Theoretical Chemistry.*" Translated by Prof. C. S. **Palmer** and revised by Dr. R. A. **Lehfeldt.** London, 1904, Macmillan & Co., pp. 771. Price 18/— net.

It is gratifying to record the publication of second English editions of such famous and splendid treatises as Ostwald's „Grundlinien der anorganischen Chemie" and Nernst's „Theoretische Chemie."

The former is a translation of the 1903 German edition, and differs but slightly from Dr. Findlay's excellent first English edition of 1902, excepting that a rather inadequate section on „Uranium Rays and Radioactive Substances" has been added. The first English edition of the Nernst appeared in 1895. The present issue is a revision of Prof. Palmer's translation in accordance with the fourth German edition of 1903. The name of Dr. Lehfeldt is a guarantee that the work has been carried out in a fashion worthy of the original. The principle novelty is a chapter on „The Atomistic Theory of Electricity", but neither here nor in the Ostwald has any reference been made to the great work of J. J. Thomson and others on the structure of the chemical atoms from the point of view of the theory of electrons.

Both works are printed and bound in the serviceable and admirable fashion that we now take almost as a matter of course in the case of books published by Messrs. Macmillan. F. S. Spiers.

1093. Holleman, A. F. — „*Trattato di Chimica inorganica.*" (Lehrbuch der anorganischen Chemie.) Italienische Übersetzung von G. **Bruni,** mit e. Vorwort von G. **Ciamician.** Mailand, Società editrice libraria, XIV, 448 S., mit 85 Abbild. u. 2 Taf., 1904. Fr. 10.

1094. Holleman, A. F. — „*Trattato di Chimica organica.*" (Lehrbuch der organischen Chemie.) Italienische Übersetzung von G. **Plancher,** mit e. Vorwort von G. **Ciamician.** Mailand, Soc. ed. libr., 1905, XX, 520 S., mit 73 Abbild. Fr. 14.

Es handelt sich um zwei vortreffliche italienische Übersetzungen des wohlbekannten Lehrbuchs von A. F. Holleman. Die Übersetzer haben das schöne Buch auch mit zweckmässigen, nützlichen Zusätzen und Anmerkungen bereichert; das Studium der Chemie wird für die italienischen Hochschulstudenten durch die zwei neuen Übersetzungen bestens erleichtert. M. G. Levi.

1095. *„Annual Reports on the Progress of Chemistry. Vol. I. For the year 1904.“* Issued by the Chemical Society.

The appearance of this volume will be welcomed by all those „workers, students and teachers of chemistry, and those chemists who are engaged in technical or manufacturing applications of chemistry“ for whose especial benefit it is designed. The scope of the work may be indicated by the following list of the articles contained in it, together with the authors' names:

General and Physical Chemistry. — James Walker D.Sc., Ph.D., F.R.S.

Inorganic Chemistry. — P. Phillips Bedson M.A., D.Sc.

Organic Chemistry. — Aliphatic Division. — H. J. H. Fenton M.A., F.R.S.

Organic Chemistry. — Aromatic and other Cyclic Divisions. — Julius B. Cohen, Ph.D.

Stereochemistry. — William Jackson Pope F.R.S., F.I.C.

Physiological Chemistry. — William Dobbinson Halliburton M.D., B.Sc., F.R.C.P., F.R.S.

Agricultural Chemistry and Vegetable Physiology. — John Augustus Voelcker, M.A., Ph.D., B.Sc., F.I.C.

Mineralogical Chemistry. — Arthur Hutchinson M.A., Ph.D.

Radioactivity. — Frederick Soddy, M.A.

These summaries of the year's work should prove of particular value in enabling workers in any one branch of chemistry to obtain a clear idea of the state and progress of other branches, and more especially in those regions where overlapping begins. One of the points of interest brought out on a perusal of the volume is the prominence of the physico-chemical point of view throughout. E. W. Lewis.

1096. Heusler, Fr. — *„Chemische Technologie.“* Teubners Handbücher für Handel und Gewerbe, XVI und 350 S. Mit zahlreichen Abbildungen. Leipzig, B. G. Teubner, 1905. Preis 8,00 Mk.

Diese Technologie ist, wie im Vorwort auseinandergesetzt wird, für Kaufleute geschrieben. Es soll dem Nichtchemiker ein Überblick über dieses Gebiet und ein Einblick in den Zusammenhang der verschiedenen Industrien gegeben werden. Trotz des verhältnismässig geringen Umfanges des Buches (342 S.) wird dieser Zweck vollkommen erreicht. Die Darstellung ist klar. Es sind nur die Hauptsachen herausgegriffen, Zeichnungen, Produktionsangaben und Stammbäume unterstützen die Darstellung. Der Inhalt ist ausserordentlich reichhaltig. (Einige kleinere Irrtümer sind dem Ref. aufgefallen: p. 125. Nach Minet ist niemals industriell Aluminium erzeugt worden. p. 338. Der Horryofen existiert nur auf dem Papier.) Das Buch kann namentlich auch Studenten der Chemie, für welche die Technologie nicht das Hauptfach bildet, bestens empfohlen werden.

B. Neumann.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 1. September 1905. No. 17.

Physik.

1097. Lenard, P. — *„Über sekundäre Kathodenstrahlung in gasförmigen und festen Körpern.“* Ann. d. Phys., Bd. 15, p. 485—508, 1904.

Die früheren Beobachtungen des Verfs., wonach Kathodenstrahlen von geringer Geschwindigkeit bei ihrem Auftreffen auf Gasmoleküle aus diesen neue, sog. sekundäre Kathodenstrahlen austreiben, werden in der vorliegenden Arbeit durch weitere Versuche erweitert und ergänzt, insbesondere wird gezeigt, dass diese sekundäre Emission unabhängig vom Aggregatzustand besteht und für feste Körper wie für Gase mit grosser Deutlichkeit direkt wahrnehmbar wird. Die benutzten Primärstrahlen werden mit Hilfe ultravioletten Lichtes erzeugt und durch geeignet gewählte elektrische Kräfte auf beliebige bekannte Geschwindigkeit gebracht. Sie durchlaufen dann entweder das zu untersuchende Gas oder sie treffen auf einen geeignet in ihren Weg gebrachten festen Körper und können dann gleichzeitig mit der neu erzeugten Strahlung auf einem seitlich aufgestellten Phosphoreszenzschirm aufgefangen werden, dessen gleichzeitige Ladung auf bekannte Potentiale ein Mittel gibt, die Geschwindigkeitsverhältnisse der Strahlen zu studieren.

Für Gase findet sich zunächst die schon früher gefundene Tatsache bestätigt, dass die sekundäre Geschwindigkeit nur eine äusserst geringe ist, und dass das Maximum der Sekundärstrahlung in Luft bei etwa 300, in Kohlensäure bei etwa 500 Volt Primärgeschwindigkeit liegt, und zwar mit ziemlich steilem Abfall nach der Seite der langsameren Primärstrahlung und sehr allmählichem Abfall mit zunehmender Primärgeschwindigkeit. Gleichzeitig wird hierdurch unter Zuhilfenahme der Erkenntnis, dass die Fähigkeit der Kathodenstrahlen, Gase leitend zu machen, mit steigender Geschwindigkeit derselben abnimmt, die Anschauung bestätigt, dass die Wirkung der Primärstrahlen, Gase leitend zu machen, auf dem Wege der Sekundärstrahlung erfolge und nicht, wie bisher allgemein angenommen, durch Spaltung der Moleküle in entgegengesetzt geladene Teile.

Auch die an festen Körpern ausgelöste Sekundärstrahlung besitzt im Gegensatz zu den Behauptungen von Austin und Starke eine sehr geringe Geschwindigkeit, die im Mittel bei etwa 10 Volt liegt. Die Menge dieser Strahlen hängt in ähnlicher Weise wie bei Gasen von der Grösse der Primärgeschwindigkeit ab, ist aber im übrigen unabhängig vom Einfallswinkel und wenig abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche der Metalle; auch mit der Dichte der Substanzen steht die Sekundärstrahlung in keinem merklichen Zusammenhang.

Unter diesen Gesichtspunkten muss in allen Fällen, wo Kathodenstrahlen auf Materie auffallen, wohl unterschieden werden zwischen „reflektierten“ primären Strahlen und solchen Strahlen, welche durch sekundäre Emission erzeugt sind, d. h. als Ursprung das Innere der durchquerten Atome haben.

A. Becker.

1098. Wegscheider, R. — *„Über radioaktive Substanzen.“* Vortr. d. Ver. zur Verbreitung naturw. Kenntnisse in Wien, 45. Jg., Heft 8, Wien, 1905, 39 p.



Eine populäre Darstellung der verschiedenen Strahlenarten und der Lehre von den radioaktiven Substanzen. Autoreferat.

1099. Sakur, O. — *„Über die Zerfallskonstante der Radiumemanation."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 1753—1756, 1905.

Curie fand die Zerfallskonstante der Radiumemanation zu $2{,}02 \times 10^{-6}$, Rutherford und Soddy zu $2{,}16 \times 10^{-6}$. Die Zeit, in der die Aktivität auf die Hälfte sinkt, beträgt also 3,98 bezw. 3,71 Tage.

Die Differenz dieser beiden Resultate des Wertes λ der Zerfallskonstante kann, wie der Verf. zeigt, nicht in der verschiedenen Versuchsanordnung der Autoren ihren Grund haben; Curie bestimmte die Aktivitätsabnahme einer mit Emanation gefüllten Röhre; die Leitfähigkeit wird sowohl durch Emanation als ein Plus von induzierter Aktivität der Rohrwandungen bedingt, während Rutherford und Soddy die Messröhre knapp vor jedem Versuch füllten; die Leitfähigkeit also bestimmten, bevor sich noch ein merklicher Betrag induzierter Aktivität ausgebildet hatte.

Beide Methoden führen zum gleichen Wert λ der Zerfallskonstanten, wenn in jedem Augenblicke die induzierte Aktivität proportional ist der Stärke der Emanation.

Der Verf. bestimmte neuerdings den Wert von λ und fand ihn zu $2{,}08 \times 10^{-6}$; die Aktivität nimmt also in 3,86 Tagen um den halben Wert ab. Diese Zahl liegt in der Mitte zwischen der von Curie einerseits, Rutherford und Soddy andererseits angegebenen.

(Die eingangs erwähnte Differenz scheint also innerhalb der Fehlergrenze der angewandten Methoden zu liegen. D. Ref.) R. Kremann.

1100. Hahn, O. und **Sakur,** O. — *„Die Zerfallkonstante der Emanationen des Emaniums und Aktiniums."* Chem. Ber., 38, p. 1943—1946, 1905.

Die Verff. vergleichen die Zerfallkonstante der Aktivität und induzierter Aktivität von Emanation von Emanium und Aktinium, um so einen Entscheid über die Vermutung der Identität dieser beiden Körper zu bringen.

Für den Potentialzuwachs zu einer bestimmten Zeit einer durch genannte Emanationen besser leitend gemachten Luftsäule berechnet sich:

$$v = \frac{i_0}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) + i_2 t;$$

i_2 ist durch induzierte Aktivität bestimmt, und es kann $i_2 t$ für jeden Zeitpunkt aus dem Experiment ermittelt und in Abzug gebracht werden, so dass die korrigierte Formel:

$$v' = \frac{i_0}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})$$

den durch die Emanation allein bedingten Potentialzuwachs ausdrückt.

Die Berechnung von λ erfolgt durch folgende Überlegungen:

Der Potentialzuwachs v' erreicht nach kurzer Zeit seinen maximalen Wert v'_{max}, der gegeben ist durch

$$v'_{max} = \frac{i_0}{\lambda}.$$

Da ferner $\frac{v'}{v'_{max}} = 1 - e^{-\lambda t}$ ist, so wird

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{v'_{max} - v'}{v'_{max}}.$$

Einfacher ist folgende Berechnungsweise: Der Wert $\frac{v'}{v'_{max}}$ wird $^1/_2$, wenn $e^{-\lambda t} = {}^1/_2$ ist, d. h. in dem Zeitpunkt, in welchem die Aktivität der Emanation auf den halben Wert gesunken ist.

Auf diesem Wege, auf dem der absolute Wert der Zerfallskonstante λ sich aus dem Quotienten von ln 2 und dieser sogenannten halben Lebensdauer ergibt, fanden die Verff. die Zerfallskonstante von Giesels Emanium X zu 0,19, von Debiernes Aktinium zu 0,21. Sowohl für die durch Emanium als auch Aktinium induzierte Aktivität wurde eine Zerfallzeit von 36,5 Min. im Mittel beobachtet. Die Versuche der Verff. deuten also darauf hin, dass Debiernes Aktinium und Giesels Emanium identisch seien.

R. Kremann.

1101. Strutt, R. J. — *„On the Radio-active Minerals."* Proc. Roy. Soc., 76, A., p. 88—101, 1905.

The study of the composition of the radio-active minerals, which form, as it were, a laboratory in which the atomic changes have been in progress for immense periods, has been undertaken by the author as one of the most promising methods of attacking the problem of the connection between the radio-active elements and the nature of the inactive products of their change. The present paper deals with the amount of uranium, radium, thorium, and helium in the minerals. For the methods of analysis the original must be consulted. Radium and thorium were determined by means of their emanations. Some 22 specimens of minerals were studied in all, and the analytical results, the total activity, and the ratio of radium to uranium in each case are recorded in tabular form.

Determinations of actinium have not yet been made, as there is no practical way of estimating this element. Experiments on polonium are still in progress and will shortly be published.

The author thus summarises his conclusions:

1. The amount of radium in a mineral is proportional to the uranium. This fact has brought to light the presence of uranium in minerals, e. g. monazite, not known to contain it.
2. Thorium minerals always contain the uranium-radium combination. This possibly indicates that thorium is producing radium.
3. Helium never occurs (except in minute quantities) unless thorium is present. It is therefore probably produced in minerals more from thorium than from radium.
4. Thorium minerals vary much in emanating power. Some retain, others give off their emanation.

F. S. Spiers.

1102. Hahn, O. — *„A New Radio-Active Element, which evolves Thorium Emanation."* Proc. Roy. Soc., 76, A., p. 115—117, 1905.

This is a preliminary communication. The material under investigation was the cubical ore from Ceylon called „thorianite", from which it was intended to extract radium bromide by Giesel's method of fractionation. But the more soluble portions became strongly radio-active and finally two new kinds of radio-active crystals, soluble green, and less soluble white, were separated out. The crystalline precipitate showed no diminution in radio-activity after two months, it glowed in the dark and imparted luminosity to platino-cyanide and zinc sulphide screens. It evolves an emanation identical with that of thorium, the half period of decay being 52 to 55 seconds and a half-period of induced activity about $11^1/_2$ hours, with a small remaining activity not found with thorium, and which points to the presence of another radio-active body. The precipitate is more than 100 000 times as active as thorium, which can only be present in minute quantities, but whether the active substance is a constant radio-active

constituent of thorium preparations or contains a new radio-active element remains to be seen.

The new body, however, is closely related to thorium. It appears to be present in the soil in amounts comparable with those of radium. The investigation is proceeding. F. S. Spiers.

1103. Eberhard, G. — *„Spektrographische Untersuchungen einiger Thorpräparate."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 826—829, 1905.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Meyer und Gumperz (vgl. Ref. No. 662) untersuchte Verf. drei Fraktionen der Chromatmethode, sowie die der Thoriumchloridsublimation und zwei Thoracetylacetonfraktionen von R. Meyer auf spektrographischen Wege. Ferner wurden auch verschiedene Thorfraktionen aus dem Nachlass des verstorbenen Chemikers Drossbach, der die Zerlegung des Thors für möglich gehalten hatte, auf gleiche Weise untersucht.

Es ergab sich, dass sich sämtliche Abweichungen der Spektra der genannten Präparate unter sich und von dem des reinen Thor auf bekannte Verunreinigungen zurückführen liessen, so dass keinerlei Anzeichen dafür gefunden wurden, dass eine Trennung des Thoriums in mehrere Komponenten stattgefunden oder auch nur begonnen habe.

R. Kremann.

1104. Baskerville, Ch. — *„Zur Klarstellung der Thoriumfrage."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 1444—1445, 1905.

Der Verf. hält gegenüber der Replik von R. J. Meyer (cf. Ref. No. 662) seine Ansicht über die Zerlegbarkeit von Thorium aufrecht und wird in einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung die Versuchsbedingungen der Zerlegung des Thoriums mitteilen. R. Kremann.

1105. Osthoff, A. — *„Über die Reflexion und Brechung des Lichtes an Zwillingsebenen vollkommen durchsichtiger inaktiver, einachsiger Kristalle."* Neues Jahrb. f. Min., Beilagebd. 20, p. 1—122, 1905.

D'Ans.

1106. Kaemmerer, P. — *„Über die Reflexion und Brechung des Lichtes in inaktiven, durchsichtigen Kristallplatten."* Neues Jahrb. f. Min., Beilagebd. 20, p. 159—320, 1905. D'Ans.

Stöchiometrie.

1107. Nasini, R. — *„Le leggi fondamentali della Stechiometria chimica e la teoria atomica. — Il discorso Faraday del Prof. Ostwald."* (Die Grundgesetze der chemischen Stöchiometrie und die Atomtheorie. — Die Faradayrede des Prof. W. Ostwald.) Mem. Acc. Lincei. 5. Sitzungsb. d. 18. Dez. 1904, 38 S.

Der Verf. geht von dem Fundamentalsatz aus, dass die stöchiometrischen Gesetze experimentelle Schlussfolgerungen und keine Ableitung aus der Atomtheorie sind, die jedoch eine einfache und zusammenfassende Entwickelung derselben darstellt, und beweist vor allem, dass der Versuch Ostwalds in seiner Faradayrede, die Gesetze selbst von einem allgemeineren Ausgangspunkt abzuleiten, vorläufig misslungen ist. Die von Ostwald gegebene Begriffsbestimmung des chemischen Individuums (chemische Gattung), die man kurz so wiedergeben kann: „Eine chemische Gattung ist eine hylotrope Substanz, die eine feste Zusammensetzung besitzt und dieselbe

Zusammensetzung beibehaltend bei verschiedener Temperatur je nach dem Druck siedet", ist völlig unsicher, weil sie auf wirkliche physikalische homogene Gemenge (Mischungen optischer Antipoden—Roozeboom) ausgedehnt werden kann, und man kann nicht von der Ableitung des Gesetzes der konstanten Proportionen aus der obigen Begriffsbestimmung sprechen, denn der Begriff der Hylotropie enthält in sich selbst den Begriff unveränderlicher Beziehungen.

Was die proportionalen Zahlen anbetrifft, so zeigt der Verf. gleichfalls, wie die Herleitung Ostwalds unzulässig ist und wie er mit den folgenden Abänderungen und Zusätzen nur die von der Erfahrung bewiesene Existenz jener proportionalen Zahlen indirekt zugibt, deren Unerlässlichkeit er von vornherein hätte zeigen müssen.

Die Konzeptionen Ostwalds sind ein Weiterausbau derjenigen Walds. Der Verf. bespricht auch diese, indem er alles hervorhebt, was sie an Wahrem und an Verfehltem enthalten.

Zum Schluss weist er die Unzweckmässigkeit nach, die Atomtheorie zu verlassen, es sei denn, dass man nur etwas neu benennt und substantiell alles wie früher lässt. Es ist nach der Meinung des Verfs. der Zeitpunkt noch nicht gekommen, um die alte klassische Methode im Unterricht aufzugeben. Wenn man eine Ableitung machen will, müsste man trachten, das Gesetz von Gay-Lussac und das von Cannizzaro von der chemischen Dynamik abzuleiten, was nicht unmöglich zu sein scheint und ohne Zweifel eine hervorragende Wichtigkeit haben würde. Was die Einzelheiten der ausführlichen Kritik betrifft, die leider hier nicht eingehender besprochen werden können, so muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. M. G. Levi.

1108. Billitzer, Jean. — *„Zum Begriffe der chemischen Valenz."* Wiener Ak., Bd. CXIII, 1904.

Bei hoher Temperatur bildet Kohlenstoff keine Verbindungen, in welchen es als vierwertiges Element auftritt, sondern er entfaltet in bestimmten Temperatur- und Druckintervallen nur zwei Valenzen. Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffes gehen dabei in Verbindungen des zweiwertigen über, bei tiefer Temperatur ungesättigte Verbindungen, wie Äthylen, Azetylen etc. verlieren bei entsprechender Temperatur ihr Additionsvermögen, sind dort die stabilsten Verbindungen, können also dort auch nicht als ungesättigte, d. h. als Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffs angesehen werden, sondern die doppelte oder dreifache Bindung tritt erst bei der Abkühlung und dem allmählichen Übergange des zweiwertigen in den vierwertigen Kohlenstoff auf. Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei allen Elementen. Da es nun keinen Sinn hat, Valenzen zu postulieren, wenn sie gar keine Möglichkeit haben, sich zu betätigen und da wir nur umgekehrt aus der Existenz bestimmter hylotroper Phasen auf die Existenz bestimmter Anzahl Valenzen schliessen dürfen, scheint es angemessen, die Zahl der aktiven Valenzen als eine Temperaturfunktion anzusehen, d. h. die Valenz nimmt mit steigender Temperatur ab. Dies ist bei allen Elementen der Fall. Nun lässt das periodische System der Elemente voraussehen, dass gewisse Regelmässigkeiten auftreten, sämtliche Glieder der einzelnen Vertikalreihen sollen gleiche Valenz besitzen. Ist nun die Valenz eine Temperaturfunktion, so ist anzunehmen, dass diese Regelmässigkeit besonders stark hervortreten wird, wenn man das Verhalten der einzelnen Elemente bei vergleichbaren Temperaturen vergleicht. Annähernd ver-

gleichbare Temperaturen liegen nun bei den Siedepunkten vor, und so ist anzunehmen, dass die Valenzbetätigung der Elemente mit ihrer Schwerflüchtigkeit parallel geht. Eine vergleichende Betrachtung der Elemente der einzelnen Gruppen zeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist und dass die genannte Regelmässigkeit des periodischen Systems erst jetzt scharf hervortritt. Autoreferat.

1109. Billitzer, Jean. — *„Zum Valenzbegriff."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 81—88, 1905.

Der Verf. beantwortet einige Angriffe von Abegg und Hinrichsen gegen seine vorstehenden Ausführungen, indem er zu zeigen sucht, dass der Gegensatz der Auffassung darin gipfle, dass Abegg die Valenz als unveränderliche Atomeigenschaft ansehe, während Verf. das nicht tue, vielmehr seine Valenzauffassungen ganz unabhängig vom Atombegriffe mache. In der Tat sei der Valenzbegriff ganz unabhängig vom Atombegriff seit es Wald und Ostwald gelungen ist zu zeigen, dass das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen ohne Zuhilfenahme des Atombegriffes abgeleitet werden kann. Eine Verwechselung der Affinität mit der Valenz, die Abegg dem Verf. vorwirft, liegt nicht vor; denn Verf. versteht unter Gesamtaffinität die Summe aller Valenzaffinitäten, doch sind Änderungen der einzelnen Valenzaffinitäten durchaus nicht dieselben wie die der Gesamtaffinität. Es können im Gegenteil eine oder mehrere Valenzaffinitäten abnehmen oder sogar verschwinden, während die Gesamtaffinität zunimmt. Von einer Fortexistenz von Valenzen dort zu sprechen, wo Valenzaffinitäten verschwinden, hat nach Ansicht des Verf. gar keinen Sinn. Wo die Gesamtaffinität Null wird, hat die Valenz gleichfalls keine Bedeutung mehr. Bei dem Zusammenhange, den somit die Valenz immerhin mit der Affinität besitzt, ist eine Besprechung der Affinitätsverhältnisse bei einer Diskussion des Valenzbegriffes durchaus am Platze. Autoreferat.

1110. Barvíř, H. — *„Über die Verhältnisse zwischen dem Atomgewicht und der Dichte bei einigen Elementen."* Sitzb. d. königl. böhm. Ges. der Wiss., II. Kl., No. XXIX, 1904.

Der Verf. untersucht die Beziehungen zwischen dem Atomgewicht und der Dichte in festem Zustande der einzelnen Elemente. An der Hand eines Atomgewicht-Dichte-Diagramms kommt er zu dem Resultate, dass die Reihen von Elementen grösstenteils eine eigene Einteilung aufweisen, welche jedoch mit der Mendelejewschen mehr oder weniger übereinstimmt. Elemente, welche deutlich chemisch verwandt sind, liegen auf denselben geraden Linien.

Die Abhandlung, namentlich die Diskussion des Diagramms, lässt sich nicht gut im Auszug wiedergeben. Was die Einzelheiten anbelangt, sei auf das Original hingewiesen. Baborovský.

1111. Barvíř, H. — *„Weitere Bemerkungen über die Verhältnisse zwischen dem Atomgewicht und der Dichte bei einigen Elementen."* Sitzb. d. königl. böhm. Ges. der Wiss., II. Kl., No. XXXI, 1904.

Die Betrachtungen in vorsteh. Abhandlung sucht der Verf. auch auf einige Verbindungen anzuwenden. Aus gewissen Gründen nimmt er z. B. eine neue chemische Schwefelmodifikation vom Molekulargewicht $= 2 \times 32.06$ und der Dichte $= 4.08$ an, deren Existenz er in den Mineralien Pyrit, Markasit und Laurit vermutet. Durch Betrachtung des Molekularvolums

und der Härte versucht er seine Vermutung plausibel zu machen. Auch bei anderen Elementen (wie z. B. O, Na, Mg, Al usw.) vermutet er neue Modifikationen.

Ferner findet Verf., dass zwischen den Atom- (bezw. Molekular-) Gewichten, Dichten und Brechungsexponenten bei ähnlich zusammengesetzten Stoffen gesetzmässige Verhältnisse bestehen, so dass man vermittelst zweier von den genannten drei Grössen ziemlich angenäherten Schluss auf die dritte Grösse nach einer angegebenen Formel ziehen kann. Einer optischen Iso- und Anisotropie soll auch eine chemische entsprechen.

Baborovský.

1112. Feit, W. — *„Über das Terbium."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 267—281, 1905.

Nach sehr komplizierten und weitläufigen Fraktionierungs- und Reinigungsverfahren, deren Schilderung zu weit führen würde, wurde ein Präparat erhalten, das der Verf. als ein von anderen Erden ziemlich freies Gemisch von Gadoliniumoxyd und Terbiumperoxyd betrachtet. Hierdurch dürfte die oft bezweifelte Individualität des Terbiums erwiesen sein.

Koppel.

1113. Jaquerod, A. et Scheuer, O. — *„Sur la compressibilité de différents gaz au-dessous de 1 atm. et la détermination de leurs poids moléculaires."* C. R., t. 140, p. 1384—1386, 1905.

L'écart a présenté par un gaz par rapport à la loi de Mariotte, entre 0 et 1 atmosphère, est défini par la relation

$$1 - \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = a (p_1 - p_0),$$

où $p_1 = 1$ atm. et $p_0 = 0$. Connaissant cet écart et celui de l'oxygène, a', connaissant d'autre part le poids du litre normal du gaz étudié, L, et de l'oxygène, L', on peut facilement calculer le poids moléculaire du gaz par rapport à l'oxygène, au moyen de la méthode des densités limites (D. Berthelot, C. R., t. 126, p. 954 et Lord Rayleigh, Roy. Soc. Proc., 1892, p. 448). On a en effet

$$M = \frac{L(1-a) \times 32}{L'(1-a')}.$$

Les auteurs ont déterminé les valeurs de a pour différents gaz, en opérant à 0°, et entre 400 et 800 mm. de mercure. Pour les gaz facilement liquéfiables les mesures ont été faites également entre 200—400 mm.

Les résultats obtenus sont les suivants: I est l'intervalle de pression auquel les mesures ont été faites; A l'écart de la loi de Mariotte par centimètre, a l'écart entre 0 et 760 mm.; L le poids du litre normal résultant des meilleures déterminations; et M le poids moléculaire calculé.

gaz	I	A	a	L	M
H_2 . .	400—800	0,0000068	— 0,00052	0,089873	2,0156
O_2 . .	400—800	0,0000127	+ 0,00097	1,42900	32,000(base)
NO . .	400—800	0,0000154	+ 0,00117	1,3402	30,005
NH_3 .	400—800	0,0002008	+ 0,01527	0,7708	17,014
„ .	200—400	0,0001997	—	—	—
SO_2 .	400—800	0,0003141	+ 0,02386	2,92664	64,036
„ .	200—400	0,0003106	—	—	—

Des expériences effectuées sur l'hélium conduiraient à la valeur

a = — 0,00060 environ.

Les valeurs de ‚a‘ obtenues pour H_2 et O_2 sont presque identiques à celles de Lord Rayleigh (Phil. Trans. A., 380, 1905) (— 0,00053 et + 0,00094). Les poids moléculaires calculés coïncident pratiquement avec les résultats des meilleurs méthodes analytiques, dans le cas des gaz éloignés de leur point d'ébullition. Pour les gaz facilement liquéfiables (SO_2, NH_3) les M sont trop faibles, probablement par le fait que l'écart de compressibilité varie d'une façon appréciable avec la pression, ce qui ressort du tableau ci-dessus.

Auteurs.

1114. Mills, J. E. — „*Molecular Attraction, IV. On Biot's Formula for Vapor Pressure and Some Relations at the Critical Temperature.*“ Jour. Phys. Chem., 9, p. 402—417, 1905.

Below P represents pressure, T temperature, L heat of vaporization of liquid, E_1 the energy spent in overcoming external pressure during the change from liquid to vapor, d and D the density of liquid and vapor respectively, and μ^1 is the constant of molecular attraction considered in previous papers. (Jour. Phys. Chem., 6, p. 209, 1902, 8, p. 383, 1904, 8, p. 593, 1904; Ref. No. 383, No. 544, 1905.)

1. It is shown that the $\frac{\delta P}{\delta T}$ for a liquid (vapor) at the critical temperature is exactly twice what it would be for the same substance as a perfect gas occupying the critical volume.
2. It is shown that Biot's empirical formula for vapor pressure cannot be made exactly to fit the true vapor pressure curve in the immediate neighborhood of the critical temperature. When the pressure is considered the proportional error is very small. When the $\frac{\delta P}{\delta T}$ is considered, the proportional error is large and the values obtained from Biot's formula are too small.
3. The equation,
$$\frac{L - E_1}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}} = \mu^1,$$
is shown to be applicable with exactness in the immediate neighborhood of, and at, the critical temperature for fifteen out of nineteen substances considered. The equation has already been proved accurate at lower temperatures.
4. It is shown that the constant of molecular attraction, μ^1, can be calculated from the critical constants and the molecular weight.
5. The known fact that the ratio of the theoretical critical density to the actual critical density is a constant for all non-associated substances is shown to follow necessarily from the fundamental ideas and equations upon which this series of papers is based.

University of North Carolina, Chapel Hill, N. C. Author.

1115. Rimbach, E. — „*Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen. IV. Mitteilung.*“ Chem. Ber., 38, p. 1553—1564, 1905.

Der Verf. berichtet über die Zersetzlichkeit von Kadmium-Alkalibromiden und -Jodiden. Im Verein mit den in dieser Hinsicht früher vom Verf. studierten Kadmiumalkalichloriden, ergeben sich folgende Gesetzmässigkeiten: Alle drei Halogene (X) bilden mit Kadmium und Alkalimetallen (M) Monosalze vom Typus CdX_3M, die durch Wasser nicht zerlegt werden, sich also ausserhalb ihres Umwandlungsintervalles befinden.

Dieselbe Eigenschaft haben „Disalze", deren Typus sich lediglich auf die Jodverbindungen beschränkt: $CdS_2 \cdot 2\,MJ \cdot 2\,H_2O$.

Der Typus mit dem Höchstgehalt an Alkalisalz ist in den Tetraverbindungen vom Typus $CdX_2 \cdot 4MX$ erreicht; es sind jedoch von diesem Typus nur Chlor- und Bromverbindungen bekannt. Von diesen Verbindungen befindet sich nur das Bromrubidiumsalz im Umwandlungsintervall, zersetzt sich also mit Wasser.

Nach der Art der Zersetzung unterscheiden sich die Chlortetrasalze von den Bromtetrasalzen. Erstere zerfallen in Monosalz und Alkalichlorid, letztere in ihre einfachen Komponenten. R. Kremann.

1116. Rimbach, E. — *„Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. V. Mitteilung."* Chem. Ber., 38, p. 1564—1572, 1905.

Der Verf. zeigt, dass die Zersetzung von Cadmiumtetrakaliumchlorid, die nach dem Schema

$$CdCl_2 \cdot 4\,KCl \rightleftarrows CdCl_2 \cdot KCl + 3\,KCl$$

verläuft, wohl durch eine Lösung zersetzt wird, die eine der Zusammensetzung des Doppelsalzes entsprechende Konzentration hat, nicht aber durch eine Lösung, in der die eine nicht als Bodenkörper vorkommende Komponente im Überschuss vorkommt; und zwar ist für diese schützende Wirkung eine gewisse Minimalkonzentration der überschüssigen Komponente erforderlich. In der gleichen Weise wirken Zusätze von Salzen oder Säure mit gleichem Anion für Lösungen, die der Zusammensetzung des Doppelsalzes entsprechen.

Auch für diese Zusatzstoffe besteht eine gewisse Minimalkonzentration, unterhalb derer die die Zersetzung hindernde Wirkung nicht statt hat. Für manche, besonders die leicht zersetzlichen Doppelsalze, ist auch die Natur des Kation von Ausschlag, indem von den verschiedenen Salzen desselben Anions nur das eine die Zersetzung verhindert, das andere hingegen nicht.

Diese Erscheinung dürfte nach Verf. im Zusammenhang stehen mit der grösseren oder geringeren Affinitätskraft, die die Komponenten der verschiedenen Doppelsalze zusammenhält. R. Kremann.

1117. Robertson, P. W. — *„Studies on Comparative Cryoscopy. Part II The Aromatic Acids in Phenol Solution."* Trans. Chem. Soc., 85, p. 1617—1622, 1904.

An extension of the research, of which an account has already been given (Trans. Chem. Soc., 83, p. 1426, 1903), dealing with the cryoscopic behaviour of phenolic solutions of the fatty acids and their derivatives, to the case of the aromatic acids.

It was shown that substitution of the α-hydrogen atom of a fatty acid reduced the „rate" of association, and that the values of this constant bore an intimate relationship to the velocity of esterification.

In the case of the aromatic acids it is again shown that those acids which are most difficult to esterify show the smallest „rate" of association. Substitution in the ortho-position reduces, as a rule, the „rate" of association, the effect being slight in the case of the lighter groups (OH, CH_3) but considerable in the case of the heavier groups (Cl, Br, NO_2).

Diortho-substituted acids show practically no association, whatever the substituting atom or group, a result corresponding with Victor Meyer's observation that such acids are not esterified (in the cold with hydrochloric acid and methyl alcohol).

This close connection between esterification and association confirms the idea of the formation of an unstable additive compound between acid and alcohol before the completion of the former process.

In the meta-position, the heavy NO_2 group still reduces the „rate“ of association, but the lighter groups have no influence upon it.

The dibasic acids of the aromatic series are only sparingly soluble in phenol, and the same is true of the hydroxy acids.

The amino-acids, however, dissolve with comparative readiness.

E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

1118. Hüttner, K. und **Tammann,** G. — *„Über die Legierungen des Antimons und Wismuts. (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. VI.)“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 131—144, 1905.

Die Verff. weisen auf einen Widerspruch hin in der Publikation Gautiers und Carpys. Ersterer gibt eine kontinuierliche Schmelzpunktkurve der Legierungen von Antimon und Wismut an. Dementsprechend wäre zu erwarten, jede solche Schmelze zu einem Komplement von homogenen Mischkristallen erstarrt. Letzterer veröffentlichte einen Schliff einer solchen Legierung, die deutlich unter einander verschiedene Bestandteile erkennen lässt.

Von den Verff. wird nur der von Roozeboom untersuchte ideale Fall der Kristallisation von Schmelzen zweier isomorpher Stoffe erörtert und hinzugefügt, was für diesen Fall, für den nicht zutrifft, dass die Geschwindigkeit sehr gross ist, mit der sich das Gleichgewicht zwischen Mischkristallen und Schmelze durch Diffusion einstellt, zu ändern ist.

Die so gewonnene Theorie der Erscheinungen bei der Kristallisation der Schmelzen von Antimon und Wismut wird experimentell geprüft.

A. Geiger.

1119. Schreinemakers, F. A. H. — *„Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe. II.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 547—576, 1905.

Es werden auch in dieser zweiten Abhandlung nur noch allein die ternären Systeme besprochen, bei denen nur in einem der drei binären Systeme Mischkristalle auftreten.

Während jedoch in der ersten Abhandlung (Phys.-chem. Centralbl., II, p. 173) vorausgesetzt ist, dass zwei Komponenten eine ununterbrochene Reihe binärer Mischkristalle bilden, wird jetzt der Fall besprochen, dass in der Reihe der Mischkristalle eine Lücke auftritt oder dass die Schmelzen zu zweierlei Kristallarten erstarren.

Mit Hilfe der ζ-Fläche werden in dem dreiseitigen Diagramm einige der möglichen Isothermenformen abgeleitet und einige dieser genauer in Betracht gezogen.

Weiter wird die Erstarrung der ternären Gemische behandelt: die Einteilung in Typen gründet sich auf die Art der binären Mischkristalle und der ternären Erstarrungskurven.

Es werden dabei die folgenden Typen unterschieden:

Isomorphe Mischkristalle.

Die ternären Schmelzen erstarren zu einer kontinuierlichen Reihe binärer Mischkristalle derselben Art.

Typus a. Die ternäre Erstarrungskurve hat weder eine Maximum- noch eine Minimumtemperatur.
Typus b. Die ternäre Erstarrungskurve weist eine Maximumtemperatur auf.
Typus c. Die ternäre Erstarrungskurve weist eine Minimumtemperatur auf.

Die ternären Schmelzen erstarren zu einer Reihe binärer Mischkristalle derselben Art mit einer Lücke. Es kommen dann drei ternäre Erstarrungskurven in einem Punkt zusammen.

Typus d. Der Schnittpunkt der drei Kurven ist ein Umwandlungspunkt.
Typus e. Der Schnittpunkt der drei Kurven ist ein eutektischer Punkt.

Isodimorphe Mischkristalle.

Die ternären Schmelzen erstarren zu zweierlei Kristallarten binärer Mischkristalle. Es kommen dann drei ternäre Erstarrungskurven in einem Punkt zusammen.

Typus f. Der Schnittpunkt der drei Kurven ist ein Umwandlungspunkt.
Typus g. Der Schnittpunkt der drei Kurven ist ein eutektischer Punkt.

Von den verschiedenen Typen werden erst die einfachsten Fälle mit den entsprechenden Erstarrungskurven, danach einige Komplikationen behandelt u. a. diese, dass in der Reihe der Mischkristalle eine Lücke auftritt oder verschwindet.

Leiden, Anorg.-chem. Lab. d. Univ. Autoreferat.

1120. Meerburg, P. A. — „*Einige Bestimmungen im Systeme: $CuCl_2$—NH_4Cl—H_2O.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 1—10, 1905.

Nach der Phasenlehre wurde dieses System bei 30° untersucht. Die Isotherme bei dieser Temperatur zeigt 3 Löslichkeitskurven, die sich in 2 Quadrupelpunkten schneiden. Als Bodenkörper kommen nur die Salze NH_4Cl, $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, und das Salz $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$ vor. Die Resultate werden tabellarisch und in einem Dreiecksdiagramm aufgezeichnet. Von den in der Literatur angegebenen Doppelsalze: $CuCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 4\,H_2O$ existiert bei 30° nur das $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$. Ein Gemisch der Salze $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$ hat man als das Salz $CuCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$ angesehen.

Zum Schluss werden die Löslichkeit des Komplexes $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$ in Wasser zwischen $\pm - 11^0$ und $+ 80^0$ und die Eiskurve zwischen der kryohydratischen Temperatur $\pm - 11^0$ und 0^0 bestimmt. Als Ergebnis wird erhalten, dass zwischen diesen Temperaturen ($- 11^0$ und $+ 80^0$) nur das Bihydrat des $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$ besteht. Autoreferat.

1121. Scharbe, S. — „*Über die Bestimmung der Kurve fest-heterogen binärer Gemische durch kalorimetrische Messungen.*" Ann. d. Phys., Bd. 15, p. 1046—1047, 1904.

Im Anschluss an eine Arbeit von Bogojawlensky über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme kristallinischer Stoffe, in welcher gezeigt wird, dass kalorimetrische Daten sich zum Aufstellen von Zustandsdiagrammen verwerten lassen, gibt der Verf. in vorliegender Notiz den Weg an, wie die Grenzkurve fest-heterogen bei binären Gemischen durch kalorimetrische Messungen besonders für die Entstehung von Mischkristallen berechnet werden kann. A. Becker.

1122. Wallerant, F. — *„Sur l'isodimorphisme."* C. R., t. 140, p. 1045 à 1046, 1905.

Détermination de la température de transformation polymorphique de mélanges d'azotates de thallium et d'ammonium.

On obtient trois séries de cristaux:

cristaux négatifs à faciès de $TlNO_3$,
cristaux quadratiques ou pseudoquadratiques positifs, et
cristaux négatifs à faciès de NH_4NO_3. C. Marie.

1123. Parsons, Charles L. — *„Gleichgewicht im System BeO—SO_3—H_2O."* ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 42, p. 250—264, 1904.

Bereits nach der Publikation im Jour. Amer. Chem. Soc. vom Autor referiert (No. 339, p. 174). Rudolphi.

1124. Pissarjewsky, L. und **Lemcke,** N. — *„Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante und die Beziehung zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der inneren Reibung."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 479—493, 1905.

Siehe das Autoreferat nach der russischen Publikation, No. 686.
Rudolphi.

1125. Brunner, E. — *„Zur Kenntnis der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 95—105, 1905.

Der Verf. hat Versuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob bei der Auflösung von Zink die Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion oder durch chemische Reaktion resp. Kreisströme bedingt wird. Um die Konzentration des reagierenden Stoffes an der Grenzfläche bestimmen zu können, verwandte Verf. als Vergleichsreaktion die elektrolytische Wasserabscheidung an einer gleichgrossen platinierten Pt-Fläche an.

Er fand, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion unter Annahme von Lokalelementen bestimmt ist.

Als wesentliches Resultat der Auflösungsversuche bezeichnet er:

1. Bleihaltiges Zn löst sich in HCl viel langsamer auf, als es müsste, wenn an der Oberfläche die Säurekonzentration verschwindend klein wäre.
2. Bei der Auflösung von reinem Zn in Jodlösung ist die Konzentration des Jods an der Grenzfläche verschwindend klein, die Reaktionsgeschwindigkeit also nur durch Diffusion des Jods bestimmt. Bleihaltiges Zn löst sich mit kleinerer, mit der Zeit schnell abnehmender Geschwindigkeit auf.

Bei den elektrolytischen Versuchen wurde ein bedeutender Unterschied zwischen berechneter und gefundener anodischer Zn-Spannung gefunden, die durch Übergangswiderstand, Passivität oder Verarmung an der Metalloberfläche erklärt wird.

Im übrigen findet der Verf., dass in Lösungen, die millinormal an Zn-Salz sind, die Konzentration der Zn-Ionen an der Anode etwa der Nernstschen Formel entsprechend von der Polarisation abhängt.

Die Polarisation ist fast unabhängig von der $Zn^{\cdot\cdot}$-Konzentration.
A. Geiger.

1126. Brunner, E. — *„Zum Thema ‚Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie'."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 106—107, 1905.

Der Verf. weist darauf hin, dass die Gleichung

$$\text{Reaktionsgeschw.} = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{chem. Widerstand}}$$

ür wechselnde Konzentrationen nicht gilt, wie häufig angenommen wird, la die treibende Kraft (Abfall der freien Energie des Systems) und die leaktionsgeschwindigkeit einander nicht proportional sind. Diese Behauptung wird für einen einfachen Fall auf graphischem Wege bewiesen. Der wichtigste Unterschied der beiden Funktionen ist, dass erstere, aber nicht etztere unendlich wird für den Fall, dass ein an der Reaktion beteiligter Stoff fehlt. A. Geiger.

1127. Kullgreen, C. — „*Einige Bemerkungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Reaktionen. Eine Erwiderung an Herrn Euler.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 108—116, 1905.

Der Verf. wendet sich gegen die Angriffe Eulers.

1. weist er darauf hin, dass es ihm, dem Verf., wirklich als erstem gelungen sei, nachzuweisen, dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur der Hauptsache nach auf eine Änderung der Dissoziationsverhältnisse der reagierenden Körper zurückgeführt werden kann (Inversion des Rohrzuckers). Euler dagegen hat als unmittelbare Konsequenz der schon früher von Löb und Arrhenius gemachten Annahme, dass auch Umsetzungen von Nichtelektrolyten als Ionenreaktionen betrachtet werden können, die Formel van't Hoffs für die Änderung der Gleichgewichtskoeffizienten mit der Temperatur auf die Inversion angewandt.
2. sucht er die Behauptung Eulers zu entkräften: der Verf. habe die Bedeutung der von ihm angewandten Dissoziationskonstanten nicht erkannt. Dies geschieht durch die Erklärung, Verf. habe die Theorie der Katalyse von Euler als nicht ausreichend angesehen und so ohne Rücksicht auf den Fall, dass zu Rohrzucker noch ein katalysierender Körper trete, seine Annahme über dessen Dissoziation gemacht. Darauf unterzieht der Verf. die Katalysentheorie Eulers einer Kritik, indem er zeigt, dass sich dieser in seinen verschiedenen Publikationen über diesen Punkt widerspricht und zu negativem Resultat kommt. Es sei also unerheblich, ob des Verfs. Annahme für einen Fall keine Anwendung finde, der selber ganz ungeklärt ist.
3. zeigte der Verf., dass die Annahme über die bei der Inversion eintretende und die Vergrösserung ihrer Geschwindigkeit bei höherer Temperatur bedingende Dissoziation, wie sie Euler macht, zu unhaltbaren Konsequenzen führt. A. Geiger.

1128. Senter, George. — „*The Rôle of Diffusion in the Catalysis of Hydrogen Peroxide by Colloidal Platinum.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 566 to 574, 1905.

Nernst has put forward the theory that the observed reaction-velocities in heterogenous systems are those with which diffusion and convection renew the reacting material at the boundary of the two phases; the actual chemical change being very rapid in comparison. The present study is an application of that principle to the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by colloidal platinum and it is shown that if the maximum rate K_D at which hydrogen peroxide can be supplied by diffusion is great in

comparison with the observed velocity-constant, K, then the concentration at the surface of the particles will be maintained by diffusion at a value which is practically that of the solution, so that increased convection will have no effect on the observed reaction-velocity. The author shows that in the case under consideration the deviations from the simple logarithmic formula are probably due to disturbances caused by convection currents. Since therefore increased convection does modify the observed reaction-velocity, there must be some error in the assumptions which lead to the conclusion that diffusion velocity-constant is great in comparison with the chemical velocity-constant. Probably the whole surface of the platinum is not active towards the hydrogen peroxide.

The deviations from the simple logarithmic law have their exact analogy in the haemese catalysis, where the catalysor is of very different origin. This becomes intelligible on Nernst's hypothesis, according to which the chemical action plays only a secondary part. F. S. Spiers.

1129. Findlay, Alexander and **Turner**, W. E. S. — „*The Influence of the Hydroxyl and Alkoxyl Groups on the Velocity of Saponification. Part I.*" Jour. Chem. Soc., 87, p. 747 &c., 1905.

The following values of the saponification constant in aqueous solution have been determined at 25°.

Ester	k
Ethyl phenylacetate	12,4
Methyl mandelate	157
Ethyl mandelate	66
Propyl mandelate	55
Ethyl phenylmethoxyacetate . .	23,3
Ethyl phenylethoxyacetate . . .	15,7
Ethyl phenylpropoxyacetate . .	(13,3)

The value for ethyl phenylpropoxyacetate was calculated from the values obtained in alcoholic solution.

The numbers in the foregoing table show at once the greatly accelerating influence which the hydroxyl group exercises on the velocity of saponification, the constant being increased to about five times (for example, ethyl phenylacetate and ethyl mandelate). The increase in the affinity constants of the corresponding acids is about eight times. On replacing the hydrogen of the hydroxyl by an alkyl group, the velocity of saponification is diminished, and the diminution increases regularly with the mass of the alkyl group.

The velocity of saponification was also studied in aqueous alcoholic solution, the strength of which was 30 and 60 per cent by weight. The values obtained were of course diminished by the addition of alcohol; they are contained in the following table:

Ester	In 30 per cent alcohol k	In 60 per cent alcohol k
Ethyl phenylacetate	8,6	(6)
Methyl mandelate	(109)	(84)
Ethyl mandelate	49,4	29,1
Propyl mandelate	39,5	22,7
Ethyl phenylmethoxyacetate .	15,2	(8)
Ethyl phenylethoxyacetate . .	10,2	(6)
Ethyl phenylpropoxyacetate .	—	(5)

The numbers enclosed in brackets are only approximate, as in the case of the esters to which they apply there was a great decrease in the value of the „constant“ with the time. Author (A. F.).

1130. Berl, Ernst. — *„Über die Arsensäureanhydridkatalyse des Schwefeltrioxyds.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 267—299, 1905.

Die Untersuchung der Reaktion

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

mit Arsensäureanhydrid als Katalysator erfolgte nach der manometrischen Methode der Messung des Druckes bei konstantem Volumen. Bezüglich Details der Apparatur und Herstellung eines geeigneten Katalyten muss auf das Original verwiesen werden. Die hauptsächlich erhaltenen Ergebnisse sind zusammengefasst folgende:

1. Bei den zur Verwendung gelangten Temperaturen von 300—500° schliesst Schwefelsäureanhydrid die Glassubstanz des Jenenserrohres auf.
2. Der Befund von Lunge und Reinhardt (ZS. f. angew. Chem., 1904, 1041), dass das Arsensäureanhydrid ein dem Eisenoxyd an die Seite zu stellender Katalysator sei, konnte bestätigt werden. Seine katalytische Kraft nimmt anfänglich ab und erlangt nach einiger Zeit einen konstanten Wert.
3. Der Einfluss des Wassergehaltes der reagierenden Gase gibt sich in der Weise zu erkennen, dass das Optimum der Vereinigungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen bei einem Trocknungsgrade, wie er durch konz. Schwefelsäure erzeugt wird, liegt. Die stärkere Trocknung mit Phosphorpentoxyd vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar um so mehr, je länger die Gase getrocknet werden. Ein Mehrgehalt der reagierenden Gase an Wasser, als dem Trocknungsgrade mit konzentrierter Schwefelsäure entspricht, wirkt ausserordentlich verzögernd und beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit ungünstiger, als langdauernde Trocknung mit Phosphorsäureanhydrid.
4. Im Sinne der Nernst-Brunnerschen Anschauung lässt sich der Gesamtvorgang in zwei Teilvorgänge, einem physikalischen Diffusionsvorgang und einem chemischen Vereinigungsvorgang, zerlegen.
5. Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten ergibt in den untersuchten Temperaturgrenzen von 310—510° für je 10° Temperatursteigerung die Werte 1,4 bis 1,1.
6. Schwefelsäureanhydrid übt einen stark hemmenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Bei Annahme einer Gashaut, an deren Bildung sich das Anhydrid als leicht kondensierbares Gas vorzüglich beteiligt und wegen seiner hohen Dichte und damit verbundener kleinerer Diffusionsgeschwindigkeit, ferner wegen des Umstandes, dass seine Diffusion ins Gefässinnere vom Katalyten weg durch den entgegendiffundierenden Schwefeldioxydsauerstoffstrom gehindert wird, ist diese hemmende Wirkung von Schwefeltrioxyd zu erklären. In gleichem Sinne erweist sich Kohlendioxyd als reaktionshemmend.
7. Zumischung von überschüssigem Schwefeldioxyd oder Sauerstoff ergibt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber hochprozentigem stöchiometrischen Gemisch.

8. Die im Sinne des Massenwirkungsgesetzes geforderte Erhöhung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit übt auch einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des gekoppelten Diffusionsvorgangs aus.
Autoreferat.

1131. Roux, E. — *„Sur la rétrogradation des amidons artificiels.“* C. R., t. 140, p. 943—946, 1905.

Etude de l'influence des divers facteurs (quantités d'eau, température, etc.) sur le phénomène. C. Marie.

1132. Luzzatto, R. — *„Intorno all' influenza dei colloidi sull' assorbimento dei farmaci.“* (Über den Einfluss der Kolloide auf die Absorption der Arzneien.) Arch. di fisiol., 2, p. 413—435, 1905.

Die vom Verf. benutzten Kolloide (Gummi, Serumalbumin, Eialbumin, Muzin, Gallerte) üben keinen Einfluss auf die Dialyse von kristalloiden Nichtelektrolyten (Glukose, Harnstoff) oder von leicht diffundierbaren Elektrolyten (KJ, NaCl) aus, dagegen hindern sie die Dialyse von schwer diffundierbaren Kristalloiden, aber nur im Falle einer bedeutenden Konzentration des Kristalloides und einer kurzen Dialysendauer. Die tierischen Membranen (Perikardium) und die Gallertenmembranen verhalten sich wie die pflanzenartigen Membranen.

Sassari, Pharmakol. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

Elektrochemie.

1133. Billitzer, Jean. — *„Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. III. Mitteilung.“* ZS. f. physik. Chem., 51, p. 167 bis 192, 1905.

Der Verf. weist darauf hin, dass die von Helmholtz aufgestellte Vermutung von dem Verschwinden der elektrischen Doppelschicht an Quecksilber im Momente, wo dasselbe die maximale Oberflächenspannung erreicht, voraussetzt, dass lediglich die elektrostatische Abstossung der Doppelschicht hier eine Rolle spielt. Es muss sich aber noch ein anderer Faktor geltend machen, nämlich die Zunahme der Lösungstension mit der Oberflächenspannung. Dies erfordert die Einführung eines neuen Gliedes, welches die Potentialdifferenz in der ersten Potenz enthält, die neue Gleichung passt sich den bekannten Erscheinungen gut an und zeigt, dass die Doppelschicht nicht beim Maximum der Oberflächenspannung verschwindet. Auch die energetischen Ableitungen führen zur selben Gleichung. Eine Diskussion der von Scott an verschiedenen Metallen, von Krüger an Quecksilber gemessenen Polarisationskapazitäten weist ebenfalls darauf hin, dass die Doppelschicht bei — 0,4 Volt ($H/H^{\cdot}$ 1 n = 0) verschwindet. Schliesslich wird eine Theorie der Tropfelektroden entworfen. Autoreferat.

1134. McBain, J. W. — *„Die Dissoziation des Kadmiumjodids.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 215—223, 1905.

Verf. zeigt, dass sich die Dissoziationsverhältnisse von Kadmiumjodid- und Kalium-Kadmiumjodidlösungen auf Grund der bekannten Überführungs-, Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen quantitativ ermitteln lassen. Der Weg der Berechnung, sowie der eingeschlagene Gedankengang kann in Kürze nicht wiedergegeben werden. Auf einen speziellen Fall angewendet, führt die kritische Studie, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei, zu dem Resultate, dass in einer 0,025 n K_2CdJ_4-

Lösung enthalten seien: 87 % des gesamten Kaliums als K˙, 13 % als KJ, 0,2 % als $KCdJ_3$; vom gesamten Kadmium 0,5 % als $KCdJ_3$, 7,5 % als Cd˙˙, 53 % als CdJ_2, 39 % als CdJ_3'. Die hieraus berechnete Leitfähigkeit (231) stimmt mit der experimentell gefundenen (222) befriedigend überein. E. Abel.

1135. Baborovský, J. — *„Zjevy na anodách z kovového magnesia."* Erscheinungen an Magnesiumanoden.) Rozpravy České Akademie, Kl. II, Jahrg. 14, No. 15 und ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 465—482, 1905.

Diese Arbeit, welche im Ostwaldschen Institut ausgeführt wurde, schliesst sich den älteren Arbeiten von Beetz und Elsässer an, welche die Wasserstoffentwickelung und die Bildung einer schwarzen Substanz — vermutlich des „Suboxyds" — bei Elektrolyse von wässerigen Lösungen verschiedener Chloride und Sulfate an Magnesiumanoden behandeln. Die fragliche Substanz lässt sich in reinem Zustande überhaupt nicht darstellen, da sie immer stark vom Hydroxyd verunreinigt bleibt. Sie bildet sich während der Elektrolyse, bei welcher die Mg-Anoden unabhängig von Stromdichte, Konzentration, Temperatur und Zusammensetzung des Elektrolyten mit konstanter Wertigkeit (rund 1,3) in Lösung gehen. Daraus könnte man schliessen, dass sich unter diesen Umständen ein Suboxyd von der Form Mg_3O_2 bildet. Es wurden daher Versuche angestellt, dieses Suboxyd sowohl auf elektrolytischem wie auf rein chemisch-präparativem Wege darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden nicht nur die anodisch gebildeten Pulver, sondern auch die erdartigen Substanzen analysiert, zu welchen ein in der Hitze bereitetes Mg-Amalgam an feuchter Luft unter gleichzeitiger Oxydation von Hg zerfällt; ferner wurden auch diejenigen Pulver untersucht, welche an Mg-Stäben, die mit Pt-, Cu- und Fe-Drähten umwickelt sind, unter Einwirkung von Wasser entstehen, ohne jedoch zum erwünschten Resultate zu kommen. Es folgt daraus, dass die Mg-Anoden unter diesen Umständen entweder zerstäuben, oder primär ein Suboxyd von dieser Form bilden, welches nachträglich zu einem Gemisch von Mg und MgO zerfällt.

Nach einer neuen Modifikation der Dolezalek-Gahlschen Methode, welche von Luther angegeben wurde, wurden der sich an Mg-Anoden ausbildende Übergangswiderstand und das anodische Lösungspotential während der Elektrolyse gemessen. Dieses letztere ist in neutralen Lösungen ziemlich konstant und nähert sich demjenigen Werte, den eine frische, nicht mit Oxydschicht überzogene (stark amalgamierte) Magnesiumoberfläche im Ruhezustande in wässerigen Lösungen zeigt. Dieses Ruhepotential ist grösser als die Neumannsche Zahl und liegt nahe an der Zahl, die sich für dieses Potential nach der Thomsonschen Regel berechnen lässt. Das Potential, welches die gewöhnliche Mg-Oberfläche in $MgCl_2$- resp. $MgSO_4$-Lösungen zeigt, ist viel niedriger, nimmt rasch mit der Zeit ab und hängt nicht von der Mg-Ionenkonzentration ab; es konnte nicht nachgewiesen werden, welche Faktoren für dieses Potential massgebend sind.

Völlig neue Erscheinungen wurden bei der Elektrolyse von NaOH-, KOH- und $Ba(OH)_2$-Lösungen beobachtet. In alkalischen Lösungen verhalten sich die Magnesiumanoden als unangreifbare Elektroden: Sie gehen nur in sehr geringem Masse in Lösung, entwickeln Sauerstoff und zeigen verschiedene Passivitätserscheinungen. Infolge dieses Verhaltens muss man an den Magnesiumanoden wenigstens drei verschiedene Oberflächenzustände unterscheiden, welche ineinander übergehen. Der Anfangszustand ent-

spricht dem rasch vorübergehenden Ausschlag der Amperemeternadel, dann folgt der passive Zustand, in welchem die Anoden unter Umständen mit bläulich-weissem Licht leuchten und welcher freiwillig, mit oder ohne Stromstärkeschwankungen in den aktiven Zustand übergeht. Das Lösungspotential einer passiven Mg-Anode zeigt darauf hin, dass die Elektrode mit einer schlecht leitenden Schicht bedeckt ist, welche derselben die Eigenschaften eines Kondensators erteilt. Das anodische Lösungspotential im aktiven Zustande ist in gewissen Grenzen ziemlich konstant. Das Ruhepotential des Mg's in alkalischen Lösungen zeigt ähnliche zeitliche Veränderungen und ist etwas kleiner als in neutralen Lösungen.

In Gemischen von KCl und KOH zeigen die Mg-Anoden die merkwürdige Erscheinung, dass an denselben bei Elektrolyse Sauerstoff gleichzeitig neben Wasserstoff entweicht. Das Verhältnis beider Gase hängt von der Konzentration sowohl des Chlorids, als auch des KOH und wahrscheinlich auch von der Stromdichte ab.

Ausserdem verlaufen an Mg-Anoden interessante Oxydations- und Reduktionsvorgänge:

a) In neutralen Lösungen werden $KMnO_4$, K_2CrO_4 reduziert, J-Ionen zu J_2 oxydiert.

b) In alkalischen Lösungen werden Br- bezw. J-Ionen zu BrO_3- bezw. JO_3-Ionen oxydiert, das $KMnO_4$ zu K_2MnO_4 reduziert; die Cl-Ionen bleiben unverändert. Autoreferat.

1136. Carveth, H. R. and **Mott,** W. R. — *„Electrolytic chromium. I.“* Jour. Phys. Chem., 9, p. 231 &c., 1905.

It is shown that the electrolytic precipitation of metallic chromium from solutions of chromic sulphate or chloride is always preceded by the formation of chromous salt. Any conditions which interfere with the formation or stability of the chromous salt cuts down the yield.

W. D. Bancroft.

1137. Carveth, H. R. and **Curry,** B. E. — *„Electrolytic chromium. II.“* Jour. Phys. Chem., 9, p. 353, 1905.

Metallic chromium can be precipitated electrolytically from a solution of chromic acid if a high current density be used and if the temperature be kept down. Presence of sulphuric acid increases the current efficiency. It is possible to obtain an excellent plating deposit of chromium on copper or on iron. Electrolytic chromium may occlude as much as two hundred and fifty times its volume of hydrogen. When chromium is made anode in a solution it is easy to pass continuously from conditions under which it dissolves as hexavalent chromium to conditions under which it dissolves as bivalent chromium. W. D. Bancroft.

1138. Bancroft, W. D. — *„Electrolytic purification of cobalt and nickel.“* Trans. Am. Electrochem. Soc., 6, I, p. 39 &c., 1904.

Abstract of a paper by Root published in full, Jour. Phys. Chem., 9, p. 1, 1905. Author.

1139. Root, J. E. — *„Electrolysis of cobalt and nickel tartrates.“* Jour. Phys. Chem., 9, p. 1 &c., 1905.

Although there is a difference of about a volt between the decomposition voltages of nickel and cobalt in an alkaline tartrate solution, some nickel precipitates with the cobalt if the voltage exceeds 2.1 volts. While

it is possible to get out all of the cobalt in this way the operation is very tedious as the cobaltous salt oxidizes to cobaltic salt at the anode. By this method it is possible to free cobalt salts completely from nickel or nickel salts completely from cobalt. W. D. Bancroft.

1140. Kühling, O. — „*Über die Elektrolyse des Glykokolls.*" Chem. Ber., 38, p. 1638—1646, 1905.

Die Elektrolyse von Glykokoll bietet deshalb ein theoretisches Interesse, weil es in Lösung ein Zwitterion:

$$H_3N \cdot CH_2 \cdot COO'$$

bildet, das bei der Elektrolyse entweder in die Ionen: $NH_3^{\cdot}$ und $CH_2 \cdot COO'$ oder $NH_3 \cdot CH_2^{\cdot}$ und COO' zerlegt werden kann. Die Frage, in welchem Sinne die Spaltung verläuft, kann nicht entschieden werden. Wird nämlich der Elektrolyt, die Glykokolllösung, durch Zusätze gut leitend gemacht, dann treten als Hauptprodukte der Elektrolyse NH_3 und CO_2 auf, ein Umstand, der für eine Spaltung nach dem ersten Schema sprechen würde.

Elektrolysiert man jedoch ohne fremde Zusätze, dann erhält man als kathodisches Endprodukt auch Amin. Es wäre also nicht ausgeschlossen, dass die Spaltung nach dem zweiten Schema vor sich geht, indem das entstandene Amin zur Anode diffundiert und dort verbrannt wird.

Als Nebenprodukte beobachtete der Verf. noch CO, N und Ameisensäure.

Es wäre nach Ansicht des Ref. wahrscheinlich und mit den Versuchen am besten in Einklang zu bringen, dass die Spaltung nach beiden Schemen, als nebeneinander verlaufend, von statten gehe.

R. Kremann.

1141. Medway, H. E. — „*Material und Form der rotierenden Kathode.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 110—113, 1904.

An Stelle des früher (Am. Journ. Sc. [Sill.], 15, p. 320, 1903) von Gooch und Medway als rotierende Kathode vorgeschlagenen Platintiegels kann auch der billigere Silbertiegel verwendet werden, von dem man das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer zuerst abkratzt und den Rest mit kochender Salzsäure entfernt, wobei nur geringe Silberverluste entstehen. Dagegen ist ein Nickeltiegel seiner grossen Veränderlichkeit wegen nicht brauchbar.

Eine Platinscheibe leistet als rotierende Kathode gute Dienste, wenn man unter ihr parallel zu ihrer Fläche einen Platinstreifen als Anode aufstellt, so dass der Strom sich gleichmässig über die ganze Fläche verteilt. Vorzüge vor einem Tiegel hat die Scheibe nicht. Auf Aluminiumscheiben liess sich — auch nach sorgfältiger Reinigung — Kupfer überhaupt nicht festhaftend niederschlagen. Koppel.

1142. Medway, H. E. — „*Weitere Untersuchung über die rotierende Kathode.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 114—117, 1904.

Mit der rotierenden Kathode sind bisher Kupfer, Silber und Nickel bestimmt worden; der Verf. bestimmt die Versuchsbedingungen auch für andere Metalle.

K a d m i u m wird aus schwach schwefelsaurer Lösung gefällt, die man zum Schluss mit NH_3 neutralisiert zur Aufhebung der Lösungswirkung der Säure.

Z i n n kann aus kalt gesättigter Ammonoxalatlösung niedergeschlagen werden.

Für Zink verwendet man zweckmässig als Elektrolyten Kaliumoxalatlösung. Es ist bei der rotierenden Kathode nicht — wie sonst — erforderlich, das Platin mit Kupfer zu bedecken, da das niedergeschlagene Zink sich ohne Schädigung des Platins loslösen lässt.

Gold wird aus Cyankalilösung (+ NH_3) ausgefällt.

Koppel.

1143. Bancroft, W. D. — „*The chemistry of electroplating.*" Jour. Phys. Chem., 9, p. 277, 1905.

A bad deposit is always due to the precipitation, direct or indirect, of some compound of the metal. Addition to the solution of anything, which will dissolve the particular compound causing the trouble, will tend to prevent its precipitation and to improve the quality of the deposit. A fine-grained deposit is favored by high current density and potential difference, by low temperature, and by presence of colloids. „Treeing" is favored by anything which increases the fall of potential per unit length of the electrolyte or which increases the coarseness of crystallization. Surface tension phenomena may also be a factor though this has not been proved. Author.

Photochemie einschl. Photographie.

1144. Ciamician, G. und **Silber,** P. — „*Chemische Lichtwirkungen. IX. Mitteilung.*" Chem. Ber., 38, p. 1671—1676, 1905.

Die Verf. studierten die Einwirkung von wässeriger Blausäure auf Aldehyde und Ketone unter dem Einfluss des Lichtes, welche Reaktion möglicherweise von physiologischer Bedeutung sein könnte, insofern, als im Pflanzorganismus Aldehyde und freie Blausäure angetroffen werden.

Um das Thema sich zu sichern, veröffentlichen die Verff. die bisher noch nicht abgeschlossenen interessanten Versuche.

Aus der Reaktionsmasse von Azeton mit wässeriger Blausäure unter dem Einfluss des Lichtes isolierten die Verf. oxalsaures Amonium, Azetonylharnstoff, α-Oxybutyramid, α-Aminoisobuttersäure, sowie eine leimartige Äther unlösliche Masse, die starke Biuretreaktionen gibt, über deren Zusammensetzung die Verf. nächstens berichten zu können hoffen. Im Dunkeln verläuft die Reaktion ganz anders, so bildet sich in der Hauptmasse Azetoncyanhydrin.

Aldehyde reagieren mit wässeriger Blausäure unter dem Einfluss des Lichtes fast gar nicht, wohl aber Aldehydamoniak. Bei dieser letzteren Reaktion isolierten die Verf. einen Körper, der dem Alanylalanin gleich zusammengesetzt ist und die Konstitution

$$\begin{array}{ccccc} OH_3 \cdot & CH & \cdot NH \cdot & CH & \cdot CH_3 \\ & | & & | & \\ & COOH & & CONH_2 & \end{array}$$

haben dürfte.. R. Kremann.

1145. Chapman, D. L. and **Burgess,** C. H. — „*Note on the Cause of the Period of Chemical Induction in the Union of Hydrogen and Chlorine.*" Proc. Roy. Soc., 74, p. 400, 1905.

This induction period has been attributed to the preliminary formation of an unstable intermediate compound. The retardation does not depend on the condition of the hydrogen, and the authors contend that it is due

to the presence in the chlorine of substances capable of reacting with it. Water and salt solutions can render chlorine inactive towards hydrogen, but they lose this property on long contact with or boiling with chlorine and only regain it by introducing substances — ammonia or sulphur dioxide, in minute traces — which react with chlorine. Experiments with a quartz-actinometer have proved that an active mixture of hydrogen and chlorine after standing for some hours in the dark-does not return to its original inactive condition, but immediately combines on exposure to light.

F. S. Spiers.

1146. Russ, F. — „*Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor.*“ Chem. Ber., 38, p. 1310—1318, 1905.

Der Verf. teilt mit, dass Chlor sowohl durch stille elektrische Entladung als auch durch Licht, von welchem das von Quarzgefässen durchgelassene ultraviolette am wirksamsten ist, aktiviert wird, also reaktionsfähiger wird. Der Verf. benutzt die Einwirkung von aktiviertem Chlor auf Benzol, die ceteris paribus bedeutend stärker ist als von gewöhnlichem Chlor, um den Grad der Aktivierung festzustellen.

So fand der Verf. bei seinen Versuchen, dass Chlor zu 1,8 °/₀ aktiviert wurde. Der Grad der Aktivierung ist vom Grade der Trocknung abhängig. Durch stille elektrische Entladung aktiviertes Chlor behält seine Aktivität bei gewöhnlicher Temperatur über lange Strecken und verliert dieselbe erst beim Erhitzen oder bei Berührung mit Wasser. Die Frage, ob die Aktivität des Chlors auf Bildung einer allotropen Modifikation, einem Analogon des Ozons beruht, oder der Wirkung von gebildeten Zwischenprodukten zuzuschreiben ist, kann nicht entschieden werden.

R. Kremann.

1147. Fischer, F. — „*Über die Wirkung ultravioletten Lichtes auf Glas.*“ Chem. Ber., Bd. 38, p. 946—947, 1905.

Der Verf. untersuchte die Einwirkung ultravioletten Lichtes, das durch Strahlung einer Quarzquecksilberlampe erhalten wurde, auf verschiedene Glassorten. Es zeigte sich, dass nur die manganhaltigen Gläser Violettfärbung erfuhren, während die manganfreien Gläser ungefärbt blieben. Dies stimmt mit der Crookeschen Erklärung, dass die Violettfärbung der Gläser auf dem Übergang von Manganosilikat in violettes Manganisilikat bei der Belichtung durch chemisch wirksame (ultraviolette) Strahlen des Sonnenlichts beruhe. (Hierher gehört auch die Violettfärbung der Glasröhren, in denen Ramsay das aus Radiumemanation gewonnene Helium eingeschlossen hielt. D. Ref.)

R. Kremann.

1148. Hermann, H. — „*Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogenspektren.*“ Ann. d. Physik., Bd. 16, p. 684—707, 1905; Auszug aus der Inaug.-Diss., Tübingen, 1904, 32 p.

Die Arbeit macht den Versuch, die photographische Wellenlängenmessung im Rot und Ultrarot mit einem Konkavgitter vorzunehmen. Benutzt wurde ein 45000 Furchengitter von 3 m Krümmungsradius in Runge-Paschenscher Aufstellung (d. h. mit parallel einfallendem Licht, Kollimator ein Spiegel von $6^1/_2$ m Radius). Die Aufstellung wird beschrieben und theoretisch diskutiert. Ihr Vorteil ist die Lichtstärke, ihr Nachteil die schnelle Verschlechterung der Abbildung seitlich von der Gitternormale (Beweis nur in der Diss.).

Die Lichtquelle war ein horizontaler Bogen, für Hg eine Aronslampe. Die kurzen Wellen II. Ordnung werden mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung absorbiert. Die

photographischen Platten wurden, da Schleussnerplatten nicht weit genug ins Ultrarot empfindlich waren, nach Burbank-Lehmann selbst sensibilisiert, das Rezept aber mit der Zeit modifiziert; die modifizierte Vorschrift ist jedoch photochemisch wenig durchgearbeitet.

Die Linien wurden auf Normalen II. Ordnung bezogen. Sehr störend war das starke Auftreten Lymanscher Geister, wofür ein Beispiel gegeben wird. Die gemessenen Linien (z. T. zufällige Verunreinigungen) gehören zu K, Na, Ca, Mg, Ba, Hg; bei Zn und Cd wurden keine neuen Linien gefunden, obwohl gerade hier nach den Seriengleichungen starke Linien erwartet wurden, die Anfangslinien der zweiten Nebenserien. Die Gleichungen dieser Serien werden nach Ritz verbessert. Es wird gezeigt, dass die entsprechenden Linien anderer Spektren noch nirgends sicher nachgewiesen, zum Teil auch noch gar nicht gesucht sind.

Die Messungen haben mittlere Fehler von 0,1—0,4 ÅE. Die Abweichungen von Lehmann (z. B. bei K_a, wo der Kaysersche Wert bestätigt wird) werden mit chromatischen Vergrösserungsdifferenzen erklärt.

In der Sonne finden sich nach Abneys Messungen alle 3 gemessenen Magnesiumlinien. Autoreferat.

1149. Lunt, Joseph. — „*On the Spectrum of Silicon; with a Note in the Spectrum of Fluorine.*“ Proc. Roy. Soc., 76, A., p. 118—126, 1905.

M. de Gramont has questioned the silicon origin of lines λ 4089,1, λ 4096,9, and λ 4116,4 grouped together as Group IV by Lockyer, who with Baxandall (Proc. Roy. Soc., 74, 296), has brought forward photographic evidence in support of his claim.

The author here agrees that the above lines are silicon lines, with the exception of λ 4096,9, but considers previous evidence inconclusive since lines from vacuum tubes filled with gaseous silicon compounds might have their origin in the material of the glass capillary, which in the conditions worked under was decomposed. A photograph of the true spectrum of dissociated silicon tetra-fluoride here re-produced was obtained from a tube sparked under such conditions that the presence of glass could not vitiate the results, the discharge being insufficient to decompose the glass capillary. Other important silicon lines are also briefly discussed.

Observes of the spectrum of silicon tetra-fluoride have not hitherto assigned a definite spectrum to fluorine. The author here appends a list of these lines. A complete knowledge of the fluorine spectrum is desirable.

F. S. Spiers.

1150. Dobbie, J. J. and **Tinkler,** C. K. — „*The Ultra-Violet Absorption Spectra of certain Diazo-compounds in Relation to their Constitution.*“ Trans. Chem. Soc., 87, p. 273—280, 1905.

An extension of the spectroscopic method (see Ref. No. 1076) to the investigation of isomerism among the diazo-compounds, with results which support the views of Hantzsch, except as regards the diazotates.

Hartley and Dobbie have shown (Trans. Chem. Soc., 77, p. 509, 1900) that the isomeric syn- and anti-forms of benzaldoximes give identical absorption spectra, and other substances, similarly related, have since been found to give spectra which are identical, or which agree more closely with one another than those of any other substances hitherto examined which differ in structure.

The spectra
1. of the isomeric diazosulphonates are now found to be identical;
2. of the isomeric diazocyanides from p-anisidine and p-chloraniline, although not absolutely identical, are sufficiently nearly so to warrant the conclusion that the structure of the two forms is the same;
3. of the isomeric potassium diazotates from benzenediazonium chloride, and from diazobenzenesulphonic acid, as well as of the sodium salts from the latter, are quite distinct, and the isomerism is therefore not of the syn- and anti-type.

The less stable form of the benzenediazotates is possibly the syn-modification but the other form agrees in its spectra almost completely with phenylmethylnitrosamine and therefore has, in all probability, the nitrosamine structure $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$.

A very dilute aqueous solution of the less stable compound gives spectra agreeing closely with those of benzenediazonium chloride, indicating the formation of a third, diazonium, modification

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot \overset{}{N} \vdots N \\ \quad | \\ \quad OK \end{array}$$

under those conditions. E. W. Lewis.

1151. Baekeland, L. — *„Photoretrogression, oder das Verschwinden des latenten photographischen Bildes."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 58—67, 1905.

Die vornehmlich bei Unterexposition zu beobachtende Photoretrogression wird durch höhere Temperatur, Feuchtigkeit und Säuregehalt der Schicht begünstigt; sie kann schon 48 Stunden nach der Exposition sichtbar werden und allmählich ein schwaches Bild fast ganz zum Verschwinden bringen. K. Schaum.

Chemie.

1152. Keppeler, G. — *„Studien über den Hargreaves-Sulfatprozess.* Chem. Industrie, Bd. 28, p. 173—178, 198—204 u. 226—232, 1905.

Nach dem Hargreaves-Verfahren wird im grossen direkt aus Kochsalz, Pyritröstgasen, Wasserdampf und Luft unter Ausschaltung besonderer katalytischer Substanzen oder der Bleikammer direkt Natriumsulfat und Salzsäure hergestellt. Man kann den Vorgang durch die Gleichung:

$$4NaCl + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2Na_2SO_4 + 4HCl$$

darstellen. Durch die Messung relativer Reaktionsgeschwindigkeiten in ihrer Abhängigkeit von Konzentrationsverhältnissen sollte ein Einblick in den Verlauf des Prozesses ermittelt werden. Es wurden nur wenig durchsichtige Zahlen erhalten. Auffallend jedoch war der geringe Einfluss der Sauerstoffkonzentration, während eine Reaktionsbeschleunigung besonders durch die Erhöhung der SO_2- und H_2O-Konzentration deutlich zum Vorschein kam. Es wurde festgestellt, dass bei hohen H_2O-Konzentrationen Umsätze erhalten wurden, die das Maximum der Ausbeute, das bei Sulfatbildung nach der vorhandenen Sauerstoffmenge überhaupt möglich war, weit übertrafen. Das führte zur Annahme, dass die Reaktion

$$2NaCl + SO_2 + H_2O = Na_2SO_3 + 2HCl$$

eingetreten war. In der Tat konnte bei vollkommener Ausschaltung von Sauerstoff sowohl Salzsäure- wie Sulfitbildung nachgewiesen werden. Die

quantitative Untersuchung der Reaktion ergab, dass sich bei 450° einem Strom von SO_2 und H_2O beim Leiten über NaCl ungefähr $^2/_{1000}$ an HCl beimengen. Umgekehrt konnte gezeigt werden, dass ein HCl-Betrag von derselben Grössenordnung in den aus trockenem Na_2SO_3 durch trockenen Chlorwasserstoff ausgetriebenen Gasen zurückbleibt, wenn man HCl bei der früher angewandten Temperatur über Na_2SO_3 leitet. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass die Sulfitbildung beim Hargreavesprozess eine Rolle spiele, da Versuche, die in gleicher Weise wie die früheren ausgeführt waren, wo nur an die Stelle der Kochsalzstückchen entsprechende Bimsteinbröckchen gesetzt wurden, aus O_2, SO_2 und H_2O bei 450° keine Schwefelsäurebildung ergaben. In weiteren Versuchen wird gezeigt, dass Sulfit unter Luftabschluss in Gegenwart von Wasserdampf schon bei verhältnismässig niederer Temperatur sich von selbst in Natriumsulfid und Natriumsulfat umsetzt:

$$4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S.$$

In Gegenwart von Luft oxydiert es sich rapid bei jenen Temperaturen. Aus diesen Versuchen wird geschlossen, dass der Hargreaves-Sulfatprozess durch das Zwischenstadium der Sulfitbildung hindurchgehe. Es wird ferner die Frage angeregt, ob nicht bei anderen katalytischen Bildungsweisen der Schwefelsäure ähnliche Verhältnisse eine Rolle spielen.

Um das manchmal im Grossbetrieb beobachtete Schmelzen des Reaktionsguts zu erklären, wurden die Erstarrungspunkte von NaCl-Na_2SO_4-Gemischen bestimmt. Es zeigte sich, dass diese Gemische bei 610° einen eutektischen Punkt haben. Das eutektische Gemisch entspricht 1 Mol. NaCl + 1 Mol. Na_2SO_4. Weitere Versuche ergaben, dass das eutektische Gemisch sich auch aus einem innigen mechanischem Gemenge der beiden Salze schon bei 610° bildet, obschon NaCl bei 785° und Na_2SO_4 bei 860° schmilzt, dass die Salze also bei dieser Temperatur schon das sogenannte „Fliessen fester Körper“ zeigen. Die Versuche zeigen weiter, dass alle Gemische von Kochsalz und Sulfat, die an einem der beiden keinen gar zu geringen Gehalt haben, bei 610° C. zu erweichen beginnen. Lässt man die Reaktionszylinder im Grossbetrieb diese Temperatur erreichen, so sintert die Füllung zusammen und verhindert in der Folge den richtigen Umsatz. Andererseits will man das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erreichen. Man hält darum auf ca. 550°, eine Temperatur, die leicht als gerade sichtbar werdende Rotglut mit dem blossen Auge kontrolliert werden kann.

Chem. Inst. d. techn. Hochsch. Darmstadt. Autoreferat.

1153. Milbauer, J. — „*Zwei neue Selenverbindungen: Uranylselenid und Kaliumchromiselenid.*“ ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 450—452, 1904.

Uranylselenid UO_2Se entsteht in schwarzen Kristallen beim Zusammenschmelzen von Selen, KCN und Uranoxyd bei heller Rotglut.

Kaliumchromiselenid $K_2Cr_2Se_4$ bildet sich in analoger Weise bei Anwendung von Chromioxyd. Schwarze, sechsseitige Kristalle, unlöslich in HCl. Koppel.

1154. Marino, L. — „*Sul sesquisolfato di iridio e i suoi allumi.*“ (Über das Sesquisulfat des Iridiums und seine Alaune.) Gazz. chim. ital., XXXV, p. 303—314, 1905.

Das der Reihe Kobalt, Rhodium, Iridium angehörige letztere Element bildet in seiner dreiwertigen Form ein Sesquisulfat

$$Jr_2(SO_4)_3 \times aq.,$$

welches wegen seiner grossen Zerfliesslichkeit bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte, und vereinigt sich analog den Sulfaten des Kobalts[III] und Rhodiums mit Thallium, Kalium, Ammonium, Rubidium und Cäsiumsulfat zu gelb gefärbten Alaunen von der allgemeinen Formel

$$Jr_2(SO_4)_3R_2SO_4 + 24\,H_2O,$$

die sämtlich in regulären Oktaëdern (Vacca) kristallisieren. In der Reihe K, NH_4, Rb, Cs nimmt die Löslichkeit der Alaune in Wasser stark ab mit steigendem Atomgewicht.

Firenze, Lab. di Chim. pharmac. H. Grossmann.

1155. **Deussen,** Ernst. — *„Zur Kenntnis der Flusssäuren."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 300—340 u. 408—430, 1905.

In der Einleitung gibt der Verf. die verschiedenen Verwendungsarten der Flusssäure in der Technik an. Da man in der Literatur Unklarheit betreffs der Stärke der wasserhaltigen Säure findet, so unternahm er es, zunächst diesen Punkt klarzustellen. Er prüfte die Stärke, d. h. die Wirksamkeit des H-Ions durch Untersuchungen der invertierenden Kraft für Rohrzucker. Die polarimetrischen Messungen wurden

1. auf indirektem,
2. auf direktem Wege

gemacht.

1. Die indirekte Methode besteht darin, dass Proben der Reaktionsflüssigkeit, mit wasserfreier Soda genau neutralisiert, polarisiert wurden.
2. Die direkte Methode. Hierbei wurden die Glasteile des Polarisationsrohres durch einen Überzug von Wachs geschützt, die Verschlussplättchen dagegen mit einem solchen aus Kanadabalsam. Statt der Plättchen mit dem Balsamüberzug kann man auch planparallel geschliffene Flussspatplatten (von Zeiss-Jena) benutzen. Bei dieser Versuchsanordnung wurde die Reaktionsflüssigkeit direkt ohne vorherige Neutralisation im Polarisationsapparate auf ihre Drehung untersucht.

Ausser diesen Inversionsversuchen wurden noch Leitfähigkeitsmessungen bei 0° und 25° gemacht.

Es wurde der Dissoziationsgrad bei steigender Verdünnung und die Temperaturkoeffizienten berechnet.

Die zu diesen Versuchen benutzte wässerige Flusssäure wurde durch Erhitzen von KFFH in Platingefässen hergestellt. Ausser dieser reinen Säure wurden auch Säurelösungen zur Untersuchung herangezogen, die mit bekannten Mengen H_2SO_4 oder H_2SiF_6 künstlich vereinigt worden waren, und mit diesen Inversionsversuche angestellt.

Die Ergebnisse hiervon und einiger sich daran anschliessenden Versuche sind in knappster Form folgende:

Die Flusssäure ist durchaus zu den schwachen Säuren zu zählen.

Die Literaturangaben, dass sie eine starke Säure sei, sind unzutreffend.

Die Flusssäure ist in konzentrierteren Lösungen etwas stärker als die Monochloressigsäure, in einer Verdünnung von 1 Mol in 4 Litern sind sie beide gleich stark dissoziiert, bei grösseren Verdünnungen nimmt die Dissoziation der Flusssäure langsamer zu, als die der Monochloressigsäure. Bei einer Verdünnung von 1 Mol HF in 1000 Litern ist die Säure etwa zur Hälfte dissoziiert.

Es findet auch bei der Flusssäure wie bei den übrigen Säuren ein genauer Parallelismus zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit statt. Die Flusssäure steht an Stärke der Phosphorsäure sehr nahe.

Die Flusssäure ist weder eine ausgesprochene einbasische, noch eine ausgesprochene zweibasische Säure.

Die von Winteler (ZS. f. angew. Chem., 33, 1902) gefundene Tatsache, dass der Gehalt reiner Flusssäurelösungen durch karbonatfreie Laugen titrimetrisch in der Kälte und bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator recht genau bestimmt werden kann, findet Bestätigung. Die zu titrierende Flusssäurelösung muss reichlich mit Leitfähigkeitswasser verdünnt werden. In diesem Falle tritt der Umschlag von farblos in bleibend rosa glatt ein.

Da die Inversionsgeschwindigkeit einer Flusssäure, die mit ganz geringen Mengen H_2SiF_6 verunreinigt wird, erkennbar zunimmt, so ist man jetzt in der Lage, spurenhafte Verunreinigungen der Flusssäure durch Schwefelsäure oder Kieselflusssäure (bei Abwesenheit anderer Verunreinigungen) qualitativ sicher nachweisen zu können.

Eine quantitative Bestimmung genannter Verunreinigungen ist ebenfalls durchführbar.

Die Messungen von Spohr (J. f. prakt. Chem., Bd. 32, p. 42) bezüglich der Inversion von Rohrzucker durch die Kieselflusssäure sind ungenau.

Verfs. Methode der direkten Polarisation HF.-haltiger Lösungen ist zur Untersuchung von bisher wenig erforschten Gebieten sehr wohl anwendbar.

Der Vorschlag Verbieses, die Flusssäure in die Rübenzuckerfabrikation einzuführen, dürfte wohl wenig Aussicht auf Erfolg haben.

Eine wässerige $\frac{n}{1}$-Lösung von dem im Handel käuflichen und zur chemischen Analyse benutzten Fluorammonium besitzt bei 25° C. keine messbaren H-Ionen.

Der zu optischen Zwecken dienende Flussspat von Zeiss (Jena) besitzt einen hohen Grad von Reinheit und kann geschliffen als Verschlussplättchen beim Polarisieren HF-haltiger Lösungen benutzt werden.

Die von Stahl (ZS. f. angew. Chem., 225, 1896) aufgefundene Tatsache, dass Flusssäure (Handelssäure) in einer angemessenen Zeit viel mehr Hammerschlag oder Rost vom metallischen Eisen zu lösen vermag als Salzsäure oder Schwefelsäure, ist richtig. Das grössere Lösungsvermögen kann durch die von Nernst-Brunner jüngst aufgestellte Hypothese erklärt werden, nach der die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen der Konzentration des reagierenden gelösten Stoffes proportional ist, wenn sein Diffusionskoeffizient konstant ist.

Dass in dem System

überschüssiger Hammerschlag + HF

eine Abnahme des gelösten Eisens nach mehrstündiger Schüttelzeit eintritt, rührt von der Bildung eines schwerlöslichen Eisenoxyfluorids her.

Ebenfalls auf die Bildung eines schwerlöslichen Oxyfluorids ist die Abnahme der Löslichkeit von Kupferoxyd in konzentrierterer Flusssäure zurückzuführen (vgl. dagegen die Angaben Jaegers, ZS. f. anorg. Chem., 27, 33).

Es wäre vom praktischen Standpunkte aus sehr wünschenswert, wenn die verdünnte Flusssäure allgemeiner zum Reinigen der Eisengegenstände von Rost (Hammerschlag) benutzt würde.

Das saure Kaliumfluorid ist zum Aufschliessen eines stark geglühten Gemisches von viel Aluminiumoxyd mit wenig Eisenoxyd vorteilhaft anwendbar. Die Vorzüge dieser Methode sind: schnelleres Arbeiten, kein Verlust an Platin.

Die Titration von Eisenoxydul mittelst Permanganat bei Gegenwart von freier Flusssäure ist ungenau; je grösser der Gehalt an freier Flusssäure ist, desto mehr steigen die Titrationswerte. Der Zusatz von Manganosulfat beseitigt bis zu einem gewissen Grade die Fehlerquelle. Ein geringer Gehalt der Untersuchungsflüssigkeit an KFFH beeinträchtigt nicht die Genauigkeit der Titration mit Permanganat.

Leipzig, Universität. Autoreferat.

1156. Feit, W. und **Przibylla,** K. — *„Über die Erden des Monazits."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 202—214, 1905.

Die Trennung der seltenen Erden des Monazits erfolgte durch fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate, wobei in reinem Zustande Sa, Ce, Pr, Nd und Sa erhalten wurden. Die benutzte Arbeitsweise ist sehr eingehend geschildert. Koppel.

1157. Lebeau, P. — *„Sur la production de mélanges isomorphes de chaux et de lithine."* Bull. Soc. Chim., t. 33, p. 410—412, 1905.

La lithine mélangée à l'état de carbonate avec le carbonate de chaux et chauffée dans le vide ne donne pas de la chaux pure mais des mélanges isomorphes dont la composition varie avec la température et la durée de la chauffe.

L'existence de ces cristaux mixtes rend probable la forme cubique pour la lithine. C. Marie.

1158. Jaeger, F. M. — *„Zur Kenntnis der Kristallform einiger nitrierter Anisole."* ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 562—570, 1905.

Untersucht wurden das 1,3- und das 1,4-Nitroanisol, das 1,2,4-, das 1,3,6-, das 1,2,3- und das 1,3,5-Dinitroanisol, ferner das 1,2,4,6- und das 1,2,3,5-Trinitroanisol.

Zum weiteren Vergleich sind in dieser Zusammenstellung noch aufgenommen das Dinitrodichlor-, das Dichlor- und Dijod-p-Nitroanisol.

Auch in dieser Reihe zeigt sich die geringe morphotropische Wirkung der NO_2-Gruppe. D'Ans.

1159. Patterson, T. S. and **Taylor,** F. — *„Studies in Optical Superposition. Part I."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 33—42, 1905.

The term Optical Superposition is that applied to the combination of two or more optically active radicles in one molecule, and in commencing a systematic investigation of the subject the authors have obtained results which they summarise as follows:

1. Menthyl acetate, menthyl tartrate, and menthyl diacetyltartrate have been prepared, and their rotations examined between 0 ° and 100 ° and compared with each other and with that of menthol between the same temperatures.
2. Menthyl diacetyltartrate is dimorphous, one modification melting at 84,5 ° and the other at 108 °.
3. It has been found that for menthol there is a temperature (58 to 59 °) of minimum rotation (maximum negative rotation), but no such temperature has been observed for its derivatives.

4. It seems possible, reasoning by analogy, to trace the separate effects of the different active groups composing menthyl tartrate and its diacetyl derivative. E. W. Lewis.

1160. Niewland, Julius A. — *„Einige Reaktionen des Azetylens.“* Diss. d. Amer. Catholic Univ. Notre Dame, Indiana, 1904.

Im ersten Teil der Arbeit beschäftigt sich Verf. mit der elektrolytischen Reduktion des Azetylens, wobei er feststellt, dass nur ganz geringe Spuren von Äthylen auf diesem Wege entstehen.

Der zweite Teil handelt über die Chlorierung des Azetylens. Es gelang dem Verf., die bislang stets beobachteten heftigen Explosionen von Chlorazetylengemischen zu vermeiden, indem er die beiden Gase in raschem Strome zusammenführt und dabei stets das Chlor im Überschuss (mehr als das Doppelte des Azetylens) hält. Auch die Einwirkung der verschiedensten Chlorverbindungen auf Azetylen sind in der sehr umfangreichen Arbeit studiert. Gustav Keppeler.

Varia.

1161. Bancroft, W. D. — *„Future developments in physical chemistry.“* Jour. Phys. Chem., 9, p. 216 &c., 1905.

An address before the chemical section of the American Association for the Advancement of Science. The opinion is expressed that a theory of concentrated solutions may be worked out if physical chemists will measure the concentrations of all the components in all the phases and will also determine the heat effects at different temperatures. Attention is called to the question of yields in organic chemistry, to the problem of irreversible reactions, and to the application of the Theorem of Le Chatelier to the chemistry of light. Under reaction velocities the two important problems are believed to be plant syntheses and the transformation of isomers. Author.

1162. Morozewicz, J. — *„Über gewisse Unzulässigkeiten in der Experimentalmethodik.“* Centralbl., p. 148—151, 1905.

Der Verf. wendet sich gegen die von M. Vučnik (siehe Bd. I, Ref. No. 1207, 1904) und B. Vukits (siehe Bd. II, No. 812, 1905) erhobenen Einwände gegen seine Schemata für die Ausscheidungsfolge von Korund, Spinell und Sillimanit. Die abweichenden experimentellen Ergebnisse führt der Verf. auf eine von der angenommenen verschiedene Zusammensetzung der für die Versuche angewandten Mineralien zurück, und fordert mit Recht, sich bei ähnlichen Versuchen vor allem eine genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des angewandten Materials zu verschaffen. D'Ans.

1163. Magnus, A. — *„Über Sauerstoffentziehung durch Platin.“* Physik. ZS., 6, p. 12—13, 1905.

Während die von Goldstein angegebene Methode der Sauerstoffentziehung durch Platinelektroden sich der Gasentladungen bei geringen Drucken bedient, erhitzt der Verf. Metalldrähte durch einen starken galvanischen Strom und findet, dass in dieser Weise glühendes Platin oder Iridium unter nicht zu hohen Drucken (unter 300 mm) kräftig Sauerstoff aus einem Gasgemisch absorbieren, ohne die übrigen Gase anzugreifen. Trotzdem Palladium durch den Strom viel stärker zerstäubt wird, ist seine

Sauerstoffabsorption nur sehr schwach, was die Ansicht von Holborn und Austin zu stützen scheint, dass die Verstäubung von Platin und Iridium einen chemischen Charakter trägt, während man die des Palladiums als Sublimation auffassen muss. A. Becker.

1164. Hüttner, K. — *„Über die in Mineralien gelösten Gase."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 8—13, 1904.

Der Verf. legt sich die Frage vor, ob der aus Mineralien beim Erhitzen gewonnene Wasserstoff und Kohlenoxyd von Anfang an in ihnen gelöst war oder erst im Laufe des Erhitzungsprozesses entstanden ist. Durch Vergleich der Erscheinungen beim Erhitzen und Lösen in Säuren stellt er fest, dass von Anfang an nur H in den Mineralien vorhanden gewesen sein kann. Seine Entstehung in ihnen durch chemische Reaktionen aus H_2O ist schon früher von Gautier einwandsfrei erklärt werden. Er findet sich auch spurenweise in der Atmosphäre. CO dagegen entsteht erst sekundär bei der Erhitzung im CO_2-Strom durch Einwirkung von H auf diese. Er kann aus den Mineralien durch Lösen in Säuren auch nicht spurenweise erhalten werden.

Andererseits lässt sich der umgekehrte Prozess der Absorption von H durch Mineralien ausführen und dabei die Richtigkeit der Annahme, dass CO_2 durch H zu CO im Verlauf des Erhitzens reduziert wird, konstatieren. A. Geiger.

1165. Barrat, Wakelin. — *„Addition von Säuren und Alkalien durch lebendes Protoplasma."* ZS. f. allgem. Physiol., V, p. 10—33, 1905.

Durch Bestimmung der Konzentrationsabnahme von Säure- und Alkalilösungen mittelst Palladiumwasserstoffelektroden, wie sie Fränckel zur Messung der Reaktion des Blutes benutzt hat, wird gezeigt, dass lebendes Protoplasma von Paramäcien in eine Verbindung mit Säuren (HCl und H_2SO_4) und Alkalien (KOH, NaOH) eintritt und dass bei dieser Reaktion H^+- und OH^--Ionen verschwinden. Die an dieser Reaktion teilnehmende Menge Säure ist kleiner als die Alkalimenge.

Mittelst einer Konzentrationskette der Form

$$Hg \mid HgCl + HCl \mid HCl + \text{Paramäcien} + HgCl \mid Hg$$

misst Verf. die Konzentration der Cl'-Ionen während des Versuches. Sie wird nicht geringer, sondern wächst sogar noch etwas, weil, wie sich zeigen lässt, das durch die H'-Ionen abgetötete Protoplasma der Paramäcien Cl'-Ionen an die Lösung abgibt.

(Physiol. Inst., Göttingen.) H. Aron.

1166. Rosenhain, Walter. — *„Further Observations on Slip-Bands in Metallic Fractures. Preliminary Note."* Proc. Roy. Soc., 74, p. 557 to 562, 1905.

The author describes a novel method of investigating the microstructure of metals, particularly with a view of throwing light on the nature of slip-bands, and adds a preliminary account of the results obtained. The method consists in polishing and examining the transverse section of a specimen in which slip-bands have been produced by straining, and in order completely to protect the sharp edge of the specimen, electro-depositing a thick conting of copper upon it. The specimens used were strips of mild steel.

Special precautions had to be taken in the polishing, to prevent a groove from being eroded between the copper and the iron and also to

prevent metal from being dragged or smeared over the boundary lines. The slight smear of iron that finally is left is etched away with picric acid in alcohol and the edge of copper left is then the true outline of the transverse section of the previously prepared surface. Well — marked serrations are shown under a magnification of 1000 diameters, and these are proved not to be due in any way to the process of preparation but are sectional views of actual slip-bands produced by strain. Photographs so obtained confiron the theory of deformation by slip put forward by Prof. Ewing and the author.

The method of supporting a metal surface by means of an electrolytie deposit is capable of wide application, and the author is now applying it to the study of fractures. F. S. Spiers.

1167. von Fedorow, E. — „*Einige Folgerungen aus dem Syngonieellipsoidgesetze.*" ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 332—356, 1905.
D'Ans.

1168. von Fedorow, E. — „*Theorie der Kristallstruktur. III. Teil. Über die Hauptstrukturarten der Kristalle des kubischen Typus und speziell über die des Zirkon.*" ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 529—554, 1905. D'Ans.

1169. Beckenkamp, J. — „*Über die Kristallform des Baryumsilikates $BaSiO_3 \cdot 6H_2O$.*" ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 283—285, 1905.

$BaSiO_3 \cdot 6H_2O$ entsteht an Glaswänden aus Barythydrat.
Rhombisch.
Die neuen Messungen werden mit älteren Angaben verglichen.
D'Ans.

1170. Beckenkamp, J. — „*Kristallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen.*" ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 597—600, 1905.

Der Verf. hat die folgenden Verbindungen untersucht:
Trichlor-R-pentendioxykarbonsaures Ammonium,
Dibrom-Kollidindikarbonsäureäther-Dibromid,
Trimethylpyrrolidinammonium-Platinchlorid,
Oxynaphtylmethylketon-Azetylderivat,
Azetbenzalessigäther und
Dioxyindol. D'Ans.

1171. Braun, F. — „*Einrichtung, um im Vakuum Entfernungen ändern zu können.*" Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 416, 1905.
Rudolphi.

1172. Kurnakow, N. S. — „*Eine neue Form des Registrierpyrometers.*" ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 42, p. 184—202, 1904.

Siehe das Autoreferat (No. 1008, p. 476) nach der russischen Publikation. Rudolphi.

1173. Mylius, F. und **Meusser,** A. — „*Über die Anwendbarkeit von Quarzgeräten im Laboratorium.*" (Mitteilung aus der physikalisch-techn. Reichsanstalt.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 221—224, 1905.

Es wurde von den Verff. die Widerstandsfähigkeit von Gefässen aus geschmolzenem Quarz (geliefert von der Firma C. W. Heräus) untersucht.

Es zeigt sich, dass die Gefässe wegen ihrer vollständigen Unangreifbarkeit von Wasser zu seiner Reinigung brauchbar sind.

Verdünnte Säuren, auch starke Schwefelsäure, greifen den Quarz nicht an, während starke Alkalien (NaOH, $Ba(OH_2)$, KOH) und Flusssäure merkliche Gewichtsabnahme verursachen. Hier bildet also Anwendung des Quarzgefässes keinen Vorteil vor der von Glasgefässen. Gewisse Farbstoffe werden vom Quarz absorbiert, ebenso KOH aus 30 $^0/_0$iger Lösung, doch lässt sich dies durch Kochen entfernen. Der grosse Vorteil der Quarzgefässe vor Glasgefässen ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Temperatureinflüsse, ihr Freisein von Alkali und ihre chemische Homogenität.

A. Geiger.

Bücherbesprechungen.

1174. **Nasini,** R., **Anderlini,** F. und **Salvadori,** R. — „*Ricerche sulle emanazioni terrestri Italiane.*" (Versuche über die italienischen Erdemanationen.) II. Abhandl. Mem. R. Acc. Lincei, 5, Sitz. am 20. März 1904, 60 S. u. 4 Taf. von Abbild. u. 5 Taf. von photographierten Spektren.

Diese Abhandlung enthält die Fortsetzung einer schon im Jahre 1897 von denselben Verff. über denselben Gegenstand veröffentlichten Arbeit. Es handelt sich um analytische, spektroskopische und spektrographische Versuche über die Gase von Vesuvio, Campi Flegrei, Acque Albule di Tivoli, Bulicame di Viterbo, Pergine, Salsomaggiore.

Es wird auch eine vollständige Beschreibung von den benutzten, oft neu erdachten Apparaten angeführt. Leider ist es unmöglich, die hochinteressanten Versuche und Resultate im Auszug zu besprechen.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ. M. G. Levi.

1175. **Pozzi-Escot,** M.-Emm. — „*Traité élémentaire de Physico-Chimie.*" (Préface de M. le Professeur Eugène Jacquemin.) XVI u. 627 p., Paris, Ch. Béranger, éditeur, 1905.

Wie der Verf. in der Vorrede erwähnt, hat er reichlich Erfahrungen sammeln können, wie sehr die Entwickelung der technischen und praktischen Chemie darunter zu leiden hat, dass viele Chemiker von den modernen Theorien der physikalischen Chemie nur sehr mangelhafte Kenntnis besitzen. In erster Linie ist daher dies Buch bestimmt, die neueren Lehren der allgemeinen Chemie in weiteren Kreisen, also auch unter den technischen Chemikern zu verbreiten und zu vertiefen. Ein speziell für den Physikochemiker bestimmtes Handbuch hat der Verf. hiermit weniger schaffen wollen, gleichwohl hat er es aber an Vollständigkeit und eingehender Behandlung nicht fehlen lassen. In 18 Hauptkapiteln ist die gesamte physikalische Chemie in vollkommen ausreichender Weise behandelt worden. Die Art der Darstellung ist dem Hauptzweck, eben weiteren Kreisen diese neueren Lehren einzuverleiben, recht gut angepasst.

Da nun nach Zahl und Bedeutung die französischen Lehrbücher in der physiko-chemischen Literatur nicht besonders hervorragen, so wird man diesem Buch mit Recht einen guten Erfolg in seinem Heimatlande voraussagen dürfen. Eine möglichst weite Verbreitung ist ihm jedenfalls zu wünschen und dürfte nicht wenig zur Verbreitung der physiko-chemischen Lehren in Frankreich beitragen. Rudolphi.

1176. **Blondlot,** R. — „*N-Rays.*" Translated by J. **Garcin.** London, 1905, Longmans, Green & Co., 39, Paternoster Row. E. C., pp. 83. Price 3/6 net.

This little volume contains the papers that Prof. Blondlot, the discoverer of „N"-rays, has contributed on that subject to the French Academy of Sciences, excellently rendered into English by M. J. Garcin. The publication of these papers is very opportune, since in spite of the work on „N"-rays that such distinguished physicists as M. Blondlot himself, Charpentier, and the Becquerels have carried out, their objective existence has been doubted by many competent observers outside France, such as Zahn, Rubens, and Lummer in Germany, R. W. Wood and Schenk in America, Campbell-Swinton and Burke in England, and others. It is therefore useful to be able to follow, in the author's own words, the story of his — if confirmed — important discoveries, and it is to be hoped that the publication of these papers will stimulate such interest in the subject among foreign physicists as to set all further doubts at rest.

It should be mentioned that Hackett in Dublin and Blondlot himself have recently suggested quantitative methods of observing the alleged increase of phosphorescence caused by „N"-rays, so that we may hope before long that controversy on the essential question will be no longer possible.

Many of Blondlot's experiments are of a very simple character and may be repeated without special apparatus. For this purpose a small phosphorescent screen has been attached to the book.

F. S. Spiers.

1177. „*Elektrochemie.*" Sepsali Dr. J. **Baborovský** a Dr. Fr. **Plzák.** Praha, nákladem České Akademie, 1904. (Elektrochemie. Verfasst von Dr. J. Baborovský und Dr. Fr. Plzák, Prag, Verlag der böhm. Akad. d. Wissenschaften.) VIII + 331 S.

Ein ziemlich ausführliches Lehrbuch der Elektrochemie, welches in folgende Kapitel zerfällt:

I. (S. 1—28.) Einleitendes über Energie, el. Grössen und ihre Einheiten, Gasgesetze, die beiden Hauptsätze der Thermodynamik und das Massenwirkungsgesetz.
II. (S. 29—52.) Historischer Entwickelungsgang der Elektrochemie.
III. (S. 53—76.) Theorie der elektrolytischen Dissoziation.
IV. (S. 77—92.) Ionenwanderung in Elektrolyten. Arbeiten von Hittorf.
V. (S. 93—118.) Leitfähigkeit der Elektrolyte, ihre Messmethoden, Ostwalds, Rudolphis und Van't Hoff's Verdünnungsformel, Konstitution und Dissoziationskonstante, feste und geschmolzene Elektrolyte.
VI. (S. 119—128.) Eigenschaften der Dielektrika nach Maxwells Theorie, Messung der Dielektrizitätskonstanten.
VII. (S. 129—280.) Elektromotorische Kräfte, Messmethoden, Gibbs-Helmholtz'sche und Nernstsche Theorie, Konzentrationselemente, Theorie des Kapillarelektrometers, Tropfelektroden, Normalelektroden, Ionisierungswärme, Oxydations- und Reduktionselemente.
VIII. (S. 281—304.) Polarisation und Elektrolyse.
IX. (S. 305—307.) El. Endosmose und Elektrostenolyse.
X. (S. 308—324.) Einige technische Anwendungen der Elektrochemie.

Die Form der Darstellung ist durchweg klar, überall wird auch die neueste Literatur berücksichtigt, so dass das Buch durchaus lobende Anerkennung verdient. Sein Wert wird für den Leser durch sorgfältiges und ausgiebiges Zitieren der Originalarbeiten erhöht. Kučera.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. September 1905. No. 18.

Physik.

1178. Campbell, N. R. — *„The Radiation from Ordinary Materials."* Phil. Mag. (6), 9, p. 531—544, 1905.

As part of the „spontaneous" ionization in a closed vessel is due to the influence of the walls, it is of importance to determine the nature of this influence. Two methods have been employed in this investigation. A serious difficulty was encountered — a variation in the leak through a given volume. There were

1. slight, continuous changes over a range af 15 to 20 per cent, and
2. sudden discontinuous changes of as much as 50 per cent.

The latter occurred once in 2 or 3 days. Jaffés' experiments (Phil. Mag., Oct. 1904) were in progress in the same laboratory at the same time, and observed similar changes; changes type of 1 were observed by both at the same time, but no correlation could be established between changes of type 2.

The conclusions which the author deduces from the experiments are:

1. The influence which the walls of a vessel are known to exert upon the spontaneous ionization of the enclosed air, may be attributed to a radiation proceeding from the walls.
2. Part of this radiation from certain materials, such as tin, zinc, graphite, and platinum, is analogous to the secondary radiation excited by Röntgen and other rays, being caused by the penetrating ionizing rays which Cooke has cut off with thick lead screens.
3. The absorption coefficient of air for this radiation is comparable with that of air for the α-rays from radium.
4. The absorption coefficient is different for different materials, hence it is improbable that the radiation is due to radioactive impurities, it is more probably an inherent property of the material.
5. There is no evidence of the existence of rays from ordinary materials of a penetrating power considerably greater than that of the α-rays from radioactive elements.

The author suggests that all elements are radioactive to some degree. It might be expected that some would give off an emanation, but all efforts to detect an emanation from lead, zinc, and aluminium have hitherto failed.

W. W. Taylor.

1179. Elster, J. und **Geitel,** H. — *„Über die Radioaktivität der Sedimente der Thermalquellen."* Arch. de Genève, Bd. 19, p. 5—30, 1905.

Seitdem die in den letzten Jahren vielfach ausgeführten Untersuchungen der in der atmosphärischen Luft und im Boden enthaltenen radioaktiven Emanation den Gedanken nahegelegt hatten, dass sich überall in der Erde eine radioaktive Substanz in kleiner Konzentration vorfinden müsse, erwartete man besonders vom ausgedehnten Studium der Aktivität von Quellwässern neue Aufschlüsse über diese Substanz. Als vorteilhaft hierfür erwiesen sich die Thermalquellen, von denen entweder das Wasser direkt nach den von Sella und Pocchettino, J. J. Thomson und Himstedt benutzten Methoden oder die an der Ausflussöffnung abgelagerten Sedimente

auf Aktivität untersucht werden konnten. Die Verff. bedienen sich der letzteren Methode und geben in der vorliegenden Arbeit zunächst die Mittel und Wege an, wie es gelingt, aus Messungen der Leitfähigkeit, welche die Substanzen der Luft erteilen, auf die Existenz oder Nichtexistenz einer der bekannten radioaktiven Körper zu schliessen. Anhaltspunkte hierfür geben die für die verschiedenen radioaktiven Körper bekannten und streng unveränderlichen Abklingungskurven der Emanation und der induzierten Aktivität.

Kleine Mengen der auf diese Weise untersuchten stark aktiven Sedimente der Quelle „Ursprung" in Baden-Baden und der Quelle „Kurbrunnen" in Nauheim ergaben, wie die Verff. schon früher fanden, für die Kurve des Abfalls der induzierten Aktivität auffallenderweise eine etwas andere Gestalt als die für Radium oder Thor gültige, indem die Abnahme der Radioaktivität wesentlich langsamer war als für Radium und schneller als für Thor. Die Frage, ob es sich hierbei um eine neue, noch unbekannte radioaktive Substanz oder um das gleichzeitige Vorhandensein von Radium und Thor handle, mußte auf chemischem Wege weiter verfolgt werden.

Durch geeignete Analysen wurden aus den Sedimenten von Baden-Baden zunächst zwei Produkte gewonnen, von denen das erstere, ein durch Ammoniak gewonnener Niederschlag, genau die Abklingungskurve des Thors für induzierte Aktivität zeigte, während das zweite, ein aktives Baryumsulfat, zwar Ähnlichkeit, aber durchaus keine Identität mit Radium verriet. Weitere schwierige Trennungsversuche dieses Produkts führten schliesslich auf einen 8 mgr betragenden, stark aktiven Rückstand, dessen Abklingungskurve nun auch auf Thor hinwies, obwohl seine β-Strahlung diejenige des Thors wesentlich überstieg. Die Widersprüche scheinen zu verschwinden, wenn man die Annahme machte, daß die Sedimente von Baden-Baden einen dritten aktiven Stoff enthielten, dessen Emanation mit derjenigen des Thors verwandt wäre, und der relativ reich wäre an β-Strahlen. Eine einwandsfreie Isolierung eines solchen Stoffs scheiterte freilich an der geringen verfügbaren Menge des Ausgangsmaterials.

Die Sedimente von Nauheim zeigten ganz ähnliche Verhältnisse, nur liessen die beiden Reste zweifellos Radium und Thor erkennen, welch letzteres allerdings nur durch die Abklingungskurve nachzuweisen war.

A. Becker.

1180. Schmidt, A. — „*Über die Radioaktivität einiger Süsswasserquellen des Taunus.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 34—37, 1905.

Der Verf. untersucht die Aktivität des Wassers einiger Taunusquellen in der alten Weise, indem er Zimmerluft durch eine Probe des Wassers presst und die dadurch herbeigeführte Spannungsabnahme eines Exnerschen Elektroskops beobachtet. Ein negativ geladener Draht bedeckt sich in dieser Luft mit Emanation, deren Abklingungskurve nahe derjenigen der Radiumemanation gleich ist. Dass die benutzten Methoden neu sein sollten, kann Ref. nicht zugeben. A. Becker.

1181. Herrmann, A. und **Pesendorfer,** F. — „*Über die Radioaktivität des dem Karlsbader Sprudel entströmenden Gases.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 70—71, 1905.

Die Versuche über eine eventuelle Radioaktivität des Karlsbader Thermalwassers wurden damit begonnen, dass die Verff. die Einwirkung auf die mit Bleiblechen geeignet abgedeckte photographische Platte studierten. Es fand sich, dass weder Sprudelwasser, noch Sinter, Sprudelsalz oder Sprudellauge eine Einwirkung zu erkennen gaben, selbst wenn

die Expositionsdauer schliesslich auf 32 Tage ausgedehnt wurde. Dagegen schwärzte sich die Platte in einer Glasglocke nach etwa 26 Tagen kräftig, als in die Glocke das dem Sprudel entströmende Gas geleitet murde. Deutliche Einwirkung nach nur 4 tägiger Exposition liess sich nach vorheriger Absorption der 99 % des Gasgemisches ausmachenden Kohlensäure erzielen, so dass die Radioaktivität des Sprudelgases dem nach der Absorption noch übrigbleibenden Gase zuzuschreiben war. Das gefundene Resultat bestätigte sich bei Anwendung der elektrometrischen Methode, wobei die zu beobachtende Abnahme der Aktivität des Gases auf starken Emanationsgehalt als wesentliche Ursache hindeutete. Nach Entfernen aller bekannteren Gase aus dem obigen Rest zeigte das Spektrum die Anwesenheit von Argon und Helium an. A. Becker.

1182. Sakur, O. — „*Über die Radioaktivität des Thoriums.*" Chem. Ber., Bd. 38, p. 1756—1761, 1905.

Hahn hatte (Proc. Roy. Soc., London, 16. III. 1905) gefunden, dass die Aktivität der löslicheren Anteile eines Radium-Baryum-Bromidgemisches aus Thorianit nicht stetig abnahm, sondern nach einer Reihe von Kristallisationen wieder sich anreicherte und der so gewonnene radioaktive Körper den chemischen Reaktionen des Thoriums und der Edelerden folgt. Die Annahme, dass dieser Körper Aktinium ist, wird durch Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation des Verf. gemeinsam mit Hahn widerlegt. Während die halbe Lebensdauer dieses unbekannten Stoffes 52—55 Sekunden beträgt, ist selbige für Aktinium 3,6 Sekunden, während die halbe Lebensdauer der Thoriumemanation zu 51—54 Sekunden bestimmt wurde. Der von Hahn dargestellte Körper gibt jedenfalls Thoremanation ab. Da seine Emanationsfähigkeit die des Thoriums um das 250 000 fache übersteigt, so enthält er ein neues radioaktives Element, das Thoriumemanation bildet.

Dieser Umstand lässt nun zwei verschiedene Deutungen zu. Entweder bilden zwei verschiedene Elemente Thorium und das neue Element dieselbe Emanation, oder ist reines Thor überhaupt inaktiv und seine scheinbare Radioaktivität nur durch eine ständige Beimengung verursacht.

Der Verf. hält die letztere Ansicht für die richtige, wenngleich Versuche, die beabsichtigte Trennung eines konstant aktiven Körpers vom Thorium oder eine dauernde Anreicherung der Aktivität zu erreichen, bisher misslangen. R. Kremann.

1183. Willows, R. S. and **Peck**, J. — „*Action of Radium on the Electric Spark.*" Phil. Mag. (6), 9, p. 378—384, 1905.

Radioactive substances, placed near a spark, generally cause the discharge to pass more easily owing to the formation of ions in the electric field. On a long spark the action appears to be irregular, and to differ according to the direction of the discharge With a torrent of sparks 3 cm. long, the spark was least sensitive; with the electrodes further apart, giving brush and spark discharge, the effect was easily observed; while, at still greater distances there appeared a positive brush, a dark space, and only a faint glow on the cathode surface, and in this condition the discharge is very susceptible, it may be extinguished by the radium at a distance of 1 metre.

The extinction of the spark is accompanied by a decrease of the current passing. The positive end is the more sensitive, further the action

of the radium is reduced as the pressure of the gas through which the discharge takes place, is reduced.

The action is shown not to be due to α-rays. Röntgen rays brought about no stoppage of the discharge, so the action is not due to γ-rays, nor to the number of ions produced by the ionizing agent, but is a special action of β-rays.

When the β-rays were deflected by an electromagnet, the discharge passed with undiminished intensity; when the current in the magnet was stopped, the discharge stopped also. Lenard rays had a similar action, the discharge could be started and stopped by simply approaching a magnet to the cathode of the Lenard tube. W. W. Taylor.

1184. Gabritschewski, V. — *„Die elektrische Radiographie."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 33—34, 1905.

Der Verf. beschreibt einige Versuche, in denen er auf einer elektrisierten Ebonitfläche darüber gehaltene Gegenstände, wie Münzen, Bleistifte und ähnliches, dadurch abbilden kann, dass er die Fläche gleichzeitig mit Radium bestrahlt und darauf mit dem bekannten Schwefelmennigepulver bestreut, welches sich in den Umrissen der Gegenstände anordnet. Bei der nicht genügenden Reinheit der Versuchsanordnung dürfte eine einwandsfreie Erklärung kaum möglich sein; dass die Erscheinung mit der durch die Strahlen hervorgerufenen Leitfähigkeit zusammenhängt, ist wohl anzunehmen. A. Becker.

1185. Langevin, P. — *„Magnétisme et théorie des électrons."* Ann. Ch. et Phys., 8. Série, t. 5, p. 70—127, 1905.

Mémoire théorique impossible à résumer. L'auteur montre comment la théorie des électrons permet de préciser et d'unifier les conceptions rélatives au magnétisme. (Diamagnétisme — paramagnétisme, phénomène de Zeeman). C. Marie.

1186. Richardson, O. W. — *„The Discharge of Electricity from Hot Platinum in Phosphorus Vapour."* Phil. Mag. (6), 9, p. 407—413, 1905.

The positive leak from a fresh clean platinum wire, at constant temperature in vacuo, falls off to a value of about one-thousandth of its original value. It does not appreciably recover, if left in vacuo for two weeks, or if exposed to mercury or tap-grease (vaselin and solid paraffin) vapour. Exposure to phosphorus pentoxide vapour appeared to have an effect. Experiments showed that the positive leak is greatly increased by something given off when the phosphorus pentoxide is heated, whereas the negative leak is unaffected. Globules of a fusible substance had formed on the wire.

When the experiment was repeated with the purest obtainable phosphorus pentoxide, very small effects were observed and the effect of phosphorus was tried. When phosphorus vapour was suddenly admitted to the apparatus, the leak increased to seven times the value obtained when the wire was new, and nearly two thousand times the value immediately before the phosphorus was admitted. On heating the phosphorus to 200° C. the leak from the wire increased to more than fifty times the initial leak from the new wire.

That the effect is not due to the ordinary leak produced when phosphorus oxidises in air, is shown by the fact that the wire discharges only

positive, and not negative electricity. Other experiments indicate that most of the effect is due to the phosphorus vapour which has been absorbed by the surface portions of the metal. W. W. Taylor.

1187. **Bloch,** E. — „*Recherches sur la conductibilité de l'air produite par le phosphore et sur les gaz récemment préparés.*" Ann. Ch. et Ph., 8. Série, t. IV, p. 25—144, 1905.

Ce mémoire correspond à la Thèse du même auteur déjà analysée dans ce Recueil (Phys.-chem. Centralbl., Vol. I, p. 602, 1904).

C. Marie.

1188. **Bloch,** E. — „*Sur la conductibilité des gaz issus d'une flamme.*" C. R., t. 140, p. 1327—1329, 1905.

L'étude des ions issus de la flamme d'un petit bec de gaz montre que leur mobilité est de l'ordre de 0,01 mm. Ils doivent être classés dans la catégorie des gros ions. En outre les faits observés rendent vraisemblable l'hypothèse qu'il ne saurait exister aucune mobilité stable intermédiaire entre celles de gros ions et celle des petits ions ou ions ordinaires.

C. Marie.

1189. **Mache,** H. und v. **Schweidler,** E. — „*Über die spezifische Geschwindigkeit der Ionen in der freien Atmosphäre.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 71 bis 73, 1905.

Die neue Methode zur Messung spezifischer Ionengeschwindigkeiten bedient sich des Ebertschen Ionenaspirators, an dessen Zylinderkondensator ein zweiter ebensolcher Zylinderkondensator angefügt wird. Man leitet durch den Apparat eine pro Zeiteinheit bekannte Menge atmosphärischer Luft und beobachtet hierfür den Spannungsabfall am Apparat einmal, wenn der Zusatzkondensator geerdet ist, das andere Mal, wenn an demselben eine bekannte Potentialdifferenz von etwa 15—20 Volt besteht. Nach einer von den Dimensionen des Apparats abhängigen einfachen Formel ist dann die Ionengeschwindigkeit leicht zu berechnen. A. Becker.

1190. **Levi,** M. G. — „*Sopra la passivita del Nickel.*" (Über die Passivität des Nickels.) Gazz. chim. Ital., Bd. 35, I, p. 391—405, 1905.

Es handelt sich um eine Übersetzung nebst wenigen Zusätzen der Abhandlung von M. Le Blanc und M. G. Levi über denselben Gegenstand, die schon im März 1904 in der Boltzmann-Festschrift erschienen ist. Die Passivität des Nickels wird durch anodische Auflösung desselben in verschiedenen Elektrolyten, bei verschiedenen Temperaturen, Konzentrationen und Stromdichten untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur und bei anodischer Stromdichte von etwa $0{,}5 \frac{\text{Amp.}}{\text{qdm}}$ löst sich das Nickel nur in Halogensalze, KCN und H_2SO_4 enthaltenden Lösungen quantitativ auf; in anderen Elektrolyten ist das Nickel passiv. Nur in Natriumacetatlösung kann es sich anodisch lösen, in verschiedenen Mengen, je nach der Vorbehandlung und der physikalischen Beschaffenheit der Anode. Ist dieselbe zum Beispiel vorher angegriffen worden, so lösen sich 65—85 % der theoretischen Menge, wird im Gegenteil dieselbe Anode an der Luft einige Zeit gelassen, so wird sie passiv. Von den Kationen scheint nur das Wasserstoffion die Aktivität des Nickels zu beeinflussen. Tatsächlich ist das Nickel in H_2SO_4-Lösung auch bei $1 \frac{\text{Amp.}}{\text{qdm}}$ aktiv und in Sulfatlösungen

auch bei 0,5 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qdm}}$ passiv. Erhöhung der Temperatur begünstigt das Übergehen des Nickels in den aktiven Zustand, Erhöhung der Stromdichte in Lösungen von KCN, H_2SO_4 und Na_2SO_4 (die letzte bei 80°) das Übergehen in den passiven Zustand. Es wurden auch Versuche ausgeführt zu dem Zweck, das von Luckow bei der Darstellung schwerlöslicher Verbindungen beobachtete und von Le Blanc und Bindschedler, Isemburg, Just (ZS. f. Elektrochem., 8, 255—259, 275 und 547) eingehend studierte Phänomen beim Nickel, wenn möglich, wieder zu erzeugen. Es wurden dazu Mischungen von verschiedenen passenden Elektrolyten elektrolysiert, aber nur in zwei Fällen (Na_2CO_3 und NaCl, KOH und NaCl) konnte das Luckowsche Phänomen beobachtet werden. Nach den Ansichten von Le Blanc über das allgemeine Phänomen der Passivität, führt der Verf. auch die Passivität des Nickels auf ein Phänomen von Reaktionsgeschwindigkeit, nämlich von Ionenbildungsgeschwindigkeit zurück. Autoreferat.

Stöchiometrie.

1191. Guye, Ph. A. — *„Nouveau mode de calcul de poids moléculaires exacts des gaz liquéfiables à partie de leurs densités; poids atomiques des éléments constituants: hydrogène, azote, argon, chlore, soufre, carbone.“* C. R., t. 140, p. 1241—1243, 1905.

Les constantes a et b de l'équation de van der Waals doivent satisfaire à la relation:

$$\frac{M}{L}(1 + a)(1 - b) = 22{,}412 \text{ l}$$

en réalité il faut introduire dans cette formule des valeurs a_0 et b_0 calculées, à partir de T_0 P_0 au moyen de relations dont la démonstration est renvoyée à un mémoire ultérieur.

Dans ces conditions on peut calculer M par la formule

$$M = \frac{22{,}412 \text{ L}}{(1 + a_0)(1 - b_0)}.$$

On obtient ainsi le valeur physicochimique des poids atomiques suivants:

$$H = 1{,}0077 \qquad C = 12{,}002$$
$$S = 32{,}065 \qquad Cl = 35{,}476$$
$$Ar = 39{,}866.$$

La précision des mesures ne dépasse pas le $^1/_{10000}$.

L'auteur propose pour cette méthode le nom de méthode par réduction des éléments critiques. C. Marie.

1192. Guye, Ph. A. — *„Poids atomique de l'azote déduit du rapport des densités de l'azote et de l'oxygène.“* C. R., t. 140, p. 1386—1388, 1905.

L'auteur montre d'abord que „Les densités des gaz, déterminées dans des conditions de température et de pression correspondantes, ramenées à 0° et à 1 atm. par les formules des gaz parfaits, sont rigoureusement proportionnelles aux poids moléculaires de ces gaz“ puis il en fait une application à l'azote et à l'oxygène.

La tableau suivant donne en outre les valeurs du poids atomique de N par les différentes méthodes physico-chimiques:

	Méthodes	Poids atomique N
1.	Densités correspondantes, cas général (G) . .	14,014
2.	Densités correspondantes, température avayadro (G)	14,011
3.	Densités correspondantes, volumes moléculaires (Leduc)	14,008
4.	Densités à 1067 ° (Jaquerad et Perrot) . . .	14,008
5.	Densités limités à 0 ° (D. Berthelot, Rayleigh)	14,007
6.	Reduction à 0 ° des éléments critiques (G) . .	14,008
	Moyenne	14,009

C. Marie.

1193. Jaquerod, A. et **Perrot**, F. L. — *„Sur la dilatation et la densité de quelques gaz à haute température; application à la détermination de leurs poids moléculaires.“* C. R., t. 140, p. 1542, 1905.

En se basant sur leurs mesures du point de fusion de l'or, faites au moyen de différents thermomètres à gaz (C. R., t. 138, p. 1032, 1904) les auteurs ont calculé les coefficients moyens d'expansion de quelques gaz entre 0° et 1067,4°. L'azote a été choisi comme gaz normal, en appliquant à la température trouvée avec le thermomètre à azote la correction calculée par M. D. Berthelot pour la ramener à l'échelle thermodynamique. Les résultats ont été les suivants:

gaz	Pression initiale approximative	Coefficient d'expansion entre 0°—1067,4°
Azote	200—230	0,0036643 (calculé)
Air	230	0,0036643 (observé)
Oxygène . . .	180—230	0,0036652 „
Oxyde de Carbone	230	0,0036638 „
Acide carbonique	240	0,0036756 „
	170	0,0036713 „

Au moyen de ces données ou a pu facilement calculer la densité de ces différents gaz à 1067,4° et leur poids moléculaire à cette température par rapport à l'oxygène $(O = 32)$. Les valeurs trouvés ont été les suivantes: $N^2 = 28{,}0155$; $CO = 28{,}009$; $CO^2 = 43{,}992$ qui concordent avec les résultats de l'analyse. Pour l'azote, le nombre trouvé correspond au poids atomique $N = 14{,}008$, identique à la moyenne de toutes les déterminations physico-chimiques.

Le nombre trouvé pour CO^2 prouve qu'à 1067° la dissociation de ce gaz ne dépasse pas $^1/_{5000}$. Auteurs.

1194. Meyer, Julius. — *„Zur Berechnung der Atomgewichte.“* ZS. f. anorg. Ch., Bd. 43, p. 242—250, 1905.

Die Auswertung des besten und zuverlässigsten Wertes des Atomgewichtes eines chemischen Elementes aus einer Reihe von Versuchen nach derselben Methode erfolgte bisher im wesentlichen nach zwei verschiedenen Methoden. F. W. Clarke, Stas und van der Plaats nehmen einfach das arithmetische Mittel aus den Resultaten. Ostwald und Sebelien ziehen das „Gewicht“ jedes Versuches mit in Betracht und kommen zum Schluss-

resultate durch Summation der angewandten und bei dem Versuche erhaltenen Substanzmengen.

Verf. legt bei seiner Methode den einzelnen Versuchen noch grösseres „Gewicht“ bei und wertet zuerst das beste Verhältnis zwischen angewendeten Substanzmengen (M) und bei den Versuchen erhaltenen Substanzmengen (U) aus. Es soll sein $M = a \cdot U$, wo a eine Konstante ist, die bei den Versuchen infolge der verschiedenen Versuchsfehler nicht gänzlich konstant erhalten wird, die aber möglichst genau bestimmt werden soll. Aus a lässt sich dann auf irgend welche Weise das Atomgewicht berechnen.

Der beste Wert für a ergibt sich aus einer Reihe von Versuchen, bei denen die Verhältnisse $a_1 = \frac{M_1}{U_1}$, $a_2 = \frac{M_2}{U_2}$ usw. erhalten wurden, zu

$$a = \frac{a_1 \cdot M_1 + a_2 \cdot M_2 + \cdots}{M_1 + M_2 + \cdots} = \frac{\frac{M_1^2}{U_1} + \frac{M_2^2}{U_2} + \cdots}{M_1 + M_2 + \cdots} = \frac{\left[\frac{M^2}{U}\right]}{[M]}$$

Die Brauchbarkeit der Methode wird am Schwefel dargelegt, von dem 7 Versuchsreihen verschiedener Autoren durchgerechnet werden. Dem heute angenommenen Werte S = 32,06 (O = 16) liegen die nach der neuen Methode berechneten Werte näher als die nach Ostwald oder Clarke bestimmten.

Autoreferat.

1195. Jaeger, F. M. — „*Über Benzylphtalimid und Benzylphtalisoimid; ein erster Beitrag zur Erforschung des Zusammenhanges zwischen Polymorphie und chemischer Desmotropie.*“ ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 371—376, 1905.

α-Imid. Schmelzp. 115,5 °. Triklin pinakoidal, spezifisches Gew. 1,343, 16 °.

β-Imid. Schmelzp. 115 °. Monoklin prismatisch, entsteht bei niederen Temperaturen.

Isoimid. Schmelsp. 82,5 °. Monoklin prismatisch, spezifisches Gew. 1,145.

α-Imid. a : b : c. 0,8443 : 1 : 1,3600. $\beta = 120° 7'$.
β-Imid. a : b : c. 0,8476 : 1 : 0,5092. $\beta = 70° 42'$.
Isoimid. a : b : c. 1,2302 : 1 : 0.5932. $\beta = 71° 46'$.

Polymorphie und Desmotropie verursachen eine analoge Abänderung der Kristallsymmetrie des stabilen α-Benzylphtalimids.

Der Verf. wiederholt seine schon früher ausgesprochene Hypothese, dass „die kristallonomische Polymorphie vieler organischer Verbindungen im Grunde auf eine Art chemische Isomerie zurückzuführen“ sei.

D'Ans.

1196. Mylius, F. und **Dietz,** R. — „*Über das Chlorzink.* (*Studien über die Löslichkeit der Salze. XIV.*)“ (Mitteilung aus der physikalisch-techn. Reichsanstalt.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 209—220, 1905.

In einer früheren Arbeit (Dietz) wurden die Schmelzpunkte der verschiedenen Hydrate des $ZnCl_2$ bestimmt, doch liess sich nicht mit Bestimmtheit feststellen, ob diese Punkte zugleich die Übergangspunkte sind. Es wurde daher ein eingehendes Studium der Löslichkeit unternommen.

Wegen der starken Löslichkeit des $ZnCl_2$ und seiner Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen wird die Untersuchung sehr erschwert. Mit Sicherheit wurde die Existenz folgender Hydrate festgestellt: Tetra-,

Tri-, Sesqui-, Monohydrat. Das Existenzgebiet des Anhydrids ist das grösste 262 °—28 °, doch lässt es sich aus sehr konzentrierten Lösungen auch bei niedrigerer Temperatur abscheiden.

An Stelle des früher angenommenen Dihydrates muss ein Hydrat mit $2^1/_2$ H_2O gesetzt werden.

Der kryohydratische Punkt des Chlorzinks liegt bei — 63 °. Die Löslichkeit dieser Hydrate in ihrem stabilen Gebiet lässt sich durch einen Kurvenzug in der üblichen Form darstellen, doch ist durch die Kenntnis der Verhältnisse in diesem Gebiet das $ZnCl_2$ nicht genügend charakterisiert; es ist auch hier von praktischer Bedeutung, wegen der starken Übersättigungserscheinungen die rückläufigen Kurvenzüge zu studieren. Es ist dabei zu beachten:

1. dass bei einer bestimmten Temperatur mehrere Sättigungspunkte vorhanden sind. Diese werden für 0 ° bestimmt und diskutiert,
2. dass eine Lösung von bestimmtem Gehalt bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Hydraten im Gleichgewicht ist.

Die Löslichkeit kann daher nur bestimmt werden durch Erwärmen von Suspensionen der Bodenkörper unter Rühren bis zu der Temperatur, wo gerade der Bodenkörper verschwindet. So werden die nötigen Daten erhalten und graphisch eingetragen. Es wird ein kompliziertes Kurvensystem erhalten, indem alle Kurvenstücke des stabilen Systems rückwärts bis zum Schnitt verfolgt sind.

Die festen Phasen dieser Punkte sind alle realisierbar. A. Geiger.

1197. **Küster,** F. W. — *„Beitrag zur Löslichkeit von Baryumsulfat.“* ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 43, p. 348—349, 1905.

Baryumsulfat gilt als ein in wässerigen Lösungsmitteln so gut als unlöslicher Stoff. Nun ist aber bekannt, dass Chromoxydsalzlösungen Schwefelsäureionen unter Komplexbildung so vollständig verbrauchen, dass die Schwefelsäureionen durch Baryumionen nicht mehr fällbar sind. Es war deshalb zu erwarten, dass sich Baryumsulfat in heissen Chromoxydsalzlösungen vermehrt lösen würde. Der Versuch hat diese Vorhersage der Theorie bestätigt. Wenn auch der Vorgang ein sehr langsam verlaufender ist, so hatte eine solche Lösung nach zehntägiger Wirkung doch 450 mal soviel Baryumsulfat gelöst, als das gleiche Volum Wasser aufzunehmen vermag, jedoch dauerte der Lösungsvorgang nach dieser Zeit noch mit unveränderter Geschwindigkeit fort, ein Zeichen, dass die Lösung noch weit vom Sättigungspunkt für Baryumsulfat war. Autoreferat.

1198. **Küster,** F. W. und **Heberlein,** E. — *„Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide I.“* ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 43, p. 53—84, 1905. Mit 1 Fig.

Entgegen früheren Angaben, aber in Übereinstimmung mit der positiven Wärmetönung der Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium, nimmt die Löslichkeit des Schwefels in Normalnatriumsulfid mit steigender Temperatur ab. In der bei Sättigung mit Schwefel entstehenden Polysulfidlösung Na_2S_x ist x bei $0^0 = 4{,}8396$; bei $17^0 = 4{,}8371$; bei $25^0 = 4{,}8359$ und bei $50^0 = 4{,}8250$. Weit abhängiger als von der Temperatur ist x von der Konzentration der angewandten Monosulfidlösung.

Es ist nämlich für die Normalität

$n = 4$ $x = 4{,}475$; $n = 2$ $x = 4{,}666$; $n = 1$ $x = 4{,}845$;
$n = {}^1/_2$ $x = 4{,}984$; $n = {}^1/_4$ $x = 5{,}115$; $n = {}^1/_8$ $x = 5{,}222$;
$n = {}^1/_{16}$ $x = 5{,}239$; $n = {}^1/_{32}$ $x = 5{,}198$; $n = {}^1/_{64}$ $x = 5{,}034$;
$n = {}^1/_{128}$ $x = 4{,}456$.

Für die etwa $^1/_{16}$ normale Lösung besitzt also die Lösung den relativ grössten Schwefelgehalt, nirgends zeigt die Lösung Eigenschaften, wie sie der Lösung eines einheitlichen Polysulfides zukommen würden, was namentlich aus der graphischen Darstellung der Schwefellöslichkeit klar hervorgeht. Es ist deshalb zu schliessen, dass in den Lösungen verschiedene Polysulfide mit einander im Gleichgewicht vorhanden sind. Hierunter müssen auch Verbindungen sein, die schwefelreicher sind, als die schwefelreichste, bisher isolierte, das Pentasulfid.

Die Hydrolyse verschieden zusammengesetzter Schwefelnatriumverbindungen wurde in $^1/_{10}$ normaler Lösung bei 25° durch Diazetonverseifung wie folgt bestimmt:

	Zusammensetzung der Lösung	Geschwindigkeitskonstante	Hydroxylionenkonzentration	Natriumhydroxydkonzentration	Hydrolyse
1.	Na_2S	0,00985	0,0396	0,0432	86,4 %
2.	Na_2S_2	0,00741	0,0298	0,0323	64,6 „
3.	Na_2S_3	0,00414	0,0166	0,0184	37,6 „
4.	Na_2S_4	0,00147	0,0059	0,0059	11,8 „
5.	$Na_2S_{5,22}$	0,00071	0,00285	0,00285	5,7 „
6.	NaHS	0,000037	0,00015	0,00015	0,15 „

Aus diesen Resultaten folgt, dass die Polysulfide sehr schwache Säuren sind, dass sie also nicht als Sulfosäuren der Schwefelsauerstoffsäuren aufgefasst werden dürfen. Die Polysulfide können nur den Polyjodiden analog konstituiert sein, nach der Formel $Na_2 = S \cdot S_x$.

Autoreferat (F. W. Küster).

1199. Findlay, Alexander and **Short,** Frederick Charles. — *„Behaviour of solutions of propyl alcohol towards semi-permeable membranes."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 819—822, 1905.

Some years ago S. U. Pickering stated (Ber., 1891, 24, p. 3639) that when a porous pot containing a 57 per cent aqueous solution of propyl alcohol was immersed in either pure water or pure propyl alcohol, the water or the alcohol passed inwards to the solution. Pickering, therefore, ascribed osmotic pressure to the permeability of the membrane for either of the pure components and its impermeability for the hydrate which he assumed to be formed in the solution.

The authors have sought, with the use both of porous pots and of copper ferrocyanide membranes to repeat Pickering's experiments, but they have in no case obtained any indication confirmatory of this observer's results. When simple porous pots were used, the level of the liquid in the manometer tube attached to the porous pot fell in each case, no matter whether the surrounding liquid was water or propyl alcohol. When a copper ferrocyanide membrane was employed, a rise of liquid in the manometer tube was obtained when the pot was surrounded by water but a fall occurred when the pot was placed in propyl alcohol.

The authors are of opinion that the behaviour observed by Pickering was due to differences in the velocity of diffusion of propyl alcohol and water, in which case the rise of liquid obtained could only have been temporary, and the experiment would then lose all its significance for the pro-

blem of solution. According to a statement made by Pickering (Proc. Chem. Soc., 1905, 21, p. 171) the rise was a temporary one.

Authors.

1200. **Duclaux,** J. — „*Pression osmotique des solutions colloïdales.*“ C. R., t. 140, p. 1544—1546, 1905.

Les faits observés montrent que les micelles du colloïde ont une pression osmotique propre. En rapprochant ce fait de celui signalé antérieurement (C. R., t. 140, p. 1468, 1905) on en conclut à la possibilité d'étendre aux solutions colloïdales les lois des solutions ordinaires.

C. Marie.

Chemische Mechanik.

1201. **Wegscheider,** Rud. — „*Nachtrag zu meinen Mitteilungen: ‚Zur Kenntnis der Phasenregel‘.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 171—184, 1905.

In Ergänzung früherer Ausführungen (Phys.-chem. Centralbl., II, p. 142) wird gezeigt, dass bei Systemen mit einem Bestandteil die Planckschen $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ (oder auch die Potentiale der Bestandteile) in verschiedenen Phasen verschiedene Funktionen von Druck und Temperatur sind, die nur beim Gleichgewicht gleich werden, und zwar auch dann, wenn es kritische Punkte (bezw. mehrere Phasen umfassende Zustandsgleichungen) gibt. Ferner lässt sich allgemein zeigen, dass auch bei mehreren Bestandteilen die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ verschiedener Phasen verschiedene Funktionen von Druck, Temperatur und Konzentrationen sein müssen, falls die betreffenden Phasen stetig in verschiedene Phasen eines Systems mit einem Bestandteil übergehen können, wenn die Konzentration aller Bestandteile mit Ausnahme eines stetig bis Null vermindert werden. Dagegen kann dieser Nachweis nicht geführt werden, wenn beim Übergang zum System mit einem Bestandteil die beiden Phasen identisch werden können. Bei zwei Bestandteilen ist letzterer Fall lediglich durch die beschränkt mischbaren Flüssigkeiten vertreten, da beschränkte Mischbarkeit bei Isomorphie (nicht Isodimorphie) wahrscheinlich nicht existiert. Es wird gezeigt, dass sowohl die Annahme identischer als verschiedener $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ in diesem Falle durchgeführt werden kann. Nur in diesem Fall (und in den analogen bei mehr als zwei Bestandteilen) kann die von Byk gemachte, in ihrer Allgemeinheit unzutreffende Bemängelung der vom Verf. gegebenen thermodynamischen Behandlung der Phasensysteme mit optisch aktiven Komponenten (ZS. f. physik. Chem., Bd. 43, p. 93, 1903) berechtigt sein. Schliesslich wird gezeigt, wie diese Behandlung zu erweitern ist, um dem Bykschen Einwand Rechnung zu tragen. An den früher gegebenen Resultaten dieser Betrachtung wird dadurch nichts geändert.

Autoreferat.

1202. **Guertler,** W. und **Tammann,** G. — „*Über die Legierungen des Kobalts und Nickels.*“ ZS. f. anorg. Ch., Bd. 42, p. 353—362, 1904.

Durch Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven zwischen ca. 1350° und 1600° an Legierungen von Kobalt und Nickel sollte festgestellt werden, ob beide Metalle Mischkristalle oder feste Verbindungen bilden. Es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt des Nickels (1484° auf der Skala des Luftthermometers nach Holborn und Wien) durch Zusatz von

Kobalt regelmässig erhöht wird, so dass die Schmelzpunktskurve eine gerade Linie ist. Bezeichnet p den Prozentgehalt an Kobalt und $\triangle t$ die Schmelzpunktserhöhung des Nickels, so gilt $\triangle t = 0{,}35$ p.

Aus der Geradlinigkeit der Schmelzpunktskurve der Legierungen ergibt sich, dass die Metalle sich aus ihren geschmolzenen Legierungen in Form von Mischkristallen abscheiden. Das Schmelzintervall dieser Mischkristalle ist nur sehr klein, vielleicht überhaupt = 0.

Die gewöhnlichen magnetisierbaren Nickelkristalle gehen bei 323° in eine andere nicht magnetisierbare Kristallart über. Eine ähnliche reversible Umwandlung war bisher beim Kobalt nicht bekannt; sie ist jedoch tatsächlich auch vorhanden und findet bei $1150^0 \pm 7^0$ statt. Die Bestimmung der „magnetischen" Umwandlungskurve an Kobalt-Nickellegierungen liess eine Entscheidung der Frage erwarten, ob die Schmelze der Legierungen ohne Konzentrationsänderungen kristallisiert oder ob sich Konglomerate von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung bilden. Im ersteren Falle waren scharfe „magnetische" Umwandlungen zu erwarten, im zweiten musste beim Erwärmen die Magnetisierbarkeit allmählich verschwinden.

Die Änderung der magnetischen Eigenschaften ist viel besser beim Abkühlen als beim Erwärmen zu beobachten. Bei allen Legierungen ergaben sich ziemlich scharfe Umwandlungspunkte, so dass wenigstens kein grösseres Umwandlungsintervall als 10° vorhanden ist. Die Umwandlungskurve verbindet in schwacher Krümmung die Umwandlungspunkte der reinen Metalle. Aus dem Fehlen des Umwandlungsintervalles folgt, dass sich aus den Schmelzen Mischkristalle abscheiden, deren Co-Gehalt den der Schmelze um nicht mehr als 1 % übertrifft. Dies stimmt mit dem Ergebnis des Schmelzversuchs überein. Koppel.

1203. Guertler, W. und **Tammann,** G. — „*Über die Legierungen des Nickels und Kobalts mit Eisen.*" ZS. f. anorg. Ch., Bd. 45, p. 205—224, 1905.

Abgewogene Mengen von Eisen und Kobalt oder Eisen und Nickel wurden im Porzellantiegel (Stickstoffatmosphäre) in einem Kohlewiderstandsofen eingeschmolzen und ihre Erhitzungs- und Abkühlungskurven zwischen etwa 1250° und 1550—1620° aufgenommen.

Aus den Haltepunkten t_a und t_e ergab sich die wahre Schmelztemperatur durch einfache Rechnung. Unterkühlungen traten häufig und unregelmässig auf. Die Schmelzwärmen des Nickels und Eisens sowie die ihrer Legierungen erwiesen sich bis auf 7 % gleich; ähnliches gilt für die Kobaltstahle

Das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Legierungen erstarren, ist nicht grösser als bei den reinen Metallen und da bei diesen (theoretisch) Kristallisation bei konstanter Temperatur erfolgt, so ergibt sich, dass bei den Legierungen von Fe mit Co und Ni eine Trennung der Komponenten nicht stattfindet.

Zustandsdiagramm der Nickelstahle. Die Schmelzkurve der Eisen-Nickellegierungen besteht aus zwei Stücken, die sich bei 35 % Ni (Gewichtsprozente) schneiden; der Zweig für nickelreichere Legierungen (35—100 % Ni) hat bei der Zusammensetzung Ni_2Fe ein Minimum, er gehört also zu Mischkristallen von Ni_2Fe mit Ni oder Fe. Der andere (Niärmere) Zweig entspricht Lösungen von Nickel in γ-Eisen. Das Schmelzintervall entzieht sich überall der Beobachtung.

Die aus der Schmelze der Legierungen sich abscheidenden unmagnetischen Mischkristalle erleiden beim Abkühlen eine Umwandlung, indem sie magnetisch werden. Die bereits früher von anderen Autoren bestimmten Umwandlungstemperaturen wurden von neuem festgestellt, wobei guter Anschluss an die älteren Versuche gefunden wurde. Bei nickelreichen Legierungen (mit mehr als 35 % Ni) ist die Umwandlung reversibel, bei den anderen irreversibel, indem der Verlust des Magnetismus bei wesentlich höheren Temperaturen erst erfolgt als die Wiederkehr beim Abkühlen (Unterkühlung). Die reversible Umwandlung zeigt sehr ausgesprochenes Temperaturmaximum bei der Zusammensetzung Ni_2Fe. Die Verhältnisse bei der Umwandlung entsprechen also durchaus denen beim Erstarren. Auch die Umwandlung erfolgt nicht in einem Temperaturintervall, sondern bei konstanter Temperatur.

Zustandsdiagramm der Kobaltstahle. Die Schmelzpunkte aller Kobaltstahle von 5 %—100 % Co liegen bei der Schmelztemperatur des Kobalts, bei niederen Co-Gehalten zwischen dieser und der (höheren) Schmelztemperatur des Eisens. Das Schmelzintervall ist auch bei den Kobaltstahlen sehr gering. Die Schmelzkurve der Kobaltstahle besteht aus zwei Ästen, was auch aus der Isomorphie von β-Co und β-Ni oder α-Co und α-Ni und den früheren Befunden an Nickelstahlen zu folgern ist. Nach der Art der magnetischen Umwandlung zerfallen die Kobaltstahle in vier Gruppen. Legierungen von 100—75 % Co zeigen magnetische Umwandlung bei Erhitzen und Abkühlung bei derselben Temperatur; die Umwandlungskurve ist hier eine gerade Linie. Bei Legierungen von 75 bis 60 % Co geht die Umwandlung allmählich in einem Temperaturintervall von etwa 100° vor sich; Beginn und Ende sind nicht scharf bestimmbar. Legierungen von 60—5 % Co erleiden beim Abkühlen Umwandlung mit regelmässiger Unterkühlung von 20—30 %; die Umwandlungspunkte liegen auf einer geraden Linie zwischen 950° und 910°.

Legierungen mit weniger als 5 % Co haben beim ersten Erhitzen den Umwandlungspunkt des reinen Eisens 760°; bei wiederholtem Erhitzen zeigen sie das Verhalten der irreversiblen Nickelstahle. Die Erklärung dieses Verhaltens wäre aus der Existenz vier verschiedener Arten von Mischkristallen möglich.

Das Kleingefüge der Nickel- und Kobaltstahle wurde untersucht, führte aber nur zu unsicheren Resultaten. Vgl. hierzu die Tafeln im Original.

Die Schmelz- und Umwandlungspunkte, wie sie sich aus der vorliegenden Untersuchung ergeben, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Fe	Co	Ni
Atomgewicht:	55.9	59,0	58.7
Schmelzpunkt:	1555°	1505°	14,84°
Umwandlungspunkt:	890°, 770°	1143°	325°

Eine einfache Beziehung zwischen Änderung des Schmelzpunktes und des Atomgewichtes ist nicht erkennbar. Koppel.

1204. Mönkemeyer, K. — „*Über Zink-Antimonlegierungen.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 182—196, 1905.

Zur Aufklärung der in der Literatur vorhandenen Widersprüche über die Verbindungen von Zink und Antimon sollte das Zustandsdiagramm der Legierungen durch Aufnahme der Erstarrungskurven und Feststellung der

Kristallisationsdauer und ev. Umwandlungen aufgenommen werden. Die Untersuchungsmethode war die im Göttinger Laboratorium von Tammann mehrfach benutzte. Die folgende Tabelle gibt Auskunft über Schmelzpunkte, eutektische Punkte und die bei den angegebenen Temp. sich ausscheidenden festen Stoffe.

	Gewichtsprozent Zusammensetzung	Bestandteile	Schmelzpunkte
A	100 % Zn	Zn	419°
B	97,7 % Zn, 2,5 % Sb	$Zn + Zn_3Sb_2$	411°
C	44,96 % Zn, 55,04 % Sb	Zn_3Sb_2	561°
D	37,5 % Zn, 62,5 % Sb	$Zn_3Sb_2 + ZnSb$	539°
E	35,48 % Zn, 64,52 % Sb	ZnSb	544°
F	21,00 % Zn, 79,00 % Sb	ZnSb + Sb	507°
G	100 % Sb	Sb	631°

In B, D und F — den eutektischen Punkten — scheiden sich je zwei Kristallarten ab. Die den Punkten A—G entsprechenden Legierungen kristallisieren einheitlich bei konstanter Temperatur: die zwischen diesen Punkten liegenden Legierungen besitzen ein Schmelzintervall. Nach diesen Versuchen existieren nur die Verbindungen Zn_3Sb_2 und ZnSb, was auch durch die Untersuchung des Kleingefüges bestätigt wird. Zn_3Sb_2 bildet mit Zn, und ZnSb mit Sb Mischkristalle. Wahrscheinlich geben auch die Verbindungen mit einander Mischkristalle. Reines Zink zeigt bei 321° eine Umwandlung.

Desgleichen zeigt die Verbindung Zn_3Sb_2 bei 359° einen Umwandlungspunkt, der in den Mischkristallen dieser Verbindung mit Zink bei steigender Konzentration des letzteren sinkt. Das spezifische Gewicht von Zn_3Sb_2 ist 6,30, von ZnSb 6,41.

Die theoretische Begründung der angeführten Tatsachen und ihre Besprechung muss im Original nachgesehen werden; ebenso sei auf dieses wegen der Beobachtungen über das Kleingefüge der Legierungen verwiesen.

Koppel.

1205. Meerburg, P. A. — *„Einige Bestimmungen in den Systemen: KJO_3—HJO_3—H_2O, $NaJO_3$—HJO_3—H_2O und NH_4JO_3—HJO_3—H_2O.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 324—344, 1905.

Im Systeme KJO_3—HJO_3—H_2O wurde bei 30° eine Isotherme bestimmt. Lösungen, welche 9,51 % KJO_3 oder 76,70 % HJO_3 enthalten, sind bei 30° gesättigt. Die Resultate werden tabellarisch und in einem Dreiecksdiagramm aufgezeichnet. Die Isotherme besteht aus 4 Kurven, welche die Lösungen angeben mit den Salzen KJO_3, $KJO_3 \cdot HJO_3$, $KJO_3 \cdot 2\,HJO_3$ oder HJO_3 im Gleichgewicht. Es ergibt sich, dass das Salz $KJO_3 \cdot HJO_3$ sich bei 30° aus Wasser umkristallisieren lässt; das Salz $KJO_3 \cdot 2\,HJO_3$ lässt sich jedoch nur aus Wasser umkristallisieren, wenn man einen Überschuss von HJO_3 zufügt. Beim Umkristallisieren des letzten Salzes aus reinem Wasser erhält man je nach den Mengenverhältnissen ein Gemisch der Salze $KJO_3 \cdot HJO_3$ und $KJO_3 . 2HJO_3$ oder nur das Salz $KJO_3 \cdot HJO_3$ und in einigen Fällen scheidet labil das Salz $KJO_3 \cdot 2\,HJO_3$ sich ab.

Die Beständigkeitsgebiete der Doppelsalze ändern sich wenig mit der Temperatur.

Im Systeme $NaJO_3—HJO_3—H_2O$ wurde auf gleiche Weise eine Isotherme bei 30° bestimmt. Die Zusammensetzungen der Lösungen, welche mit den verschiedenen festen Phasen im Gleichgewicht sein können, werden angegeben in Gewichtsprozenten: $NaJO_3—HJO_3—H_2O$ und umgerechnet in Gewichtsprozente $J_2O_5—Na_2O—H_2O$. Für die Vorstellung der Isotherme im Dreiecksdiagramm ist diese Umrechnung notwendig, weil eine der festen Phasen das Pyrosalz: $Na_2O2J_2O_5$ ist. Als Bodenkörper können noch auftreten: $NaJO_3 \cdot 1^1/_2H_2O$, das Trijodat $NaJO_3 \cdot 2\,HJO_3$ und HJO_3. Das Bijodat (von Penny angegeben) besteht nicht, doch auf verschiedene Weise wird bewiesen, dass ein noch nicht bekanntes Pyrosalz: $Na_2O \cdot 2\,J_2O_5$ existiert.

Dieses Pyrosalz bildet sich äusserst schwer und langsam aus Komplexen der drei Komponenten bestimmter Mischungsverhältnisse. Entgegen den Angaben von Blomstrand wird gefunden, dass das Trijodat wasserfrei ist. Diese zwei Doppelsalze können bei 30° aus reinem Wasser umkristallisiert werden.

Im Systeme $NH_4JO_3—HJO_3—H_2O$ besteht die bestimmte Isotherme bei 30° aus drei Kurven. Die Bodenkörper sind: NH_4JO_3, $NH_4JO_3 \cdot 2\,HJO_3$ und HJO_3. Die Zusammensetzungen der Lösungen werden tabellarisch und in einem Dreiecksdiagramm aufgezeichnet. Das Bijodat ist bei 30° nicht existenzfähig und ist nach den Angaben von Ditte arbeitend bei 70° nicht erhalten. Man bekommt Gemische der Salze NH_4JO_3 und $NH_4JO_3 \cdot 2\,HJO_3$. Das bekannte Trijodat lässt sich bei 30° aus reinem Wasser umkristallisieren. Autoreferat.

1206. Bouzal, A. — *„Courbes de pression des systèmes univariants qui comprennent une phase gazeuse.“* Ann. Ch. et Ph., 8. Série, t. IV, p. 145—196. 1905.

Dans ce travail l'auteur distingue quatre groupes de systèmes univariants:

1. Le groupe A (sol. $\rightleftarrows$ liq. + gaz.
   des système dans lesquels une phase solide donne naissance à une phase liquide et à une phase gazeuse. (Tous les exemples de ce groupe sont des hydrates de gaz.)
2. Le groupe B
   sol. $\rightleftarrows$ gaz. et sol. $\rightleftarrows$ sol. + gaz.
   des systèmes dans lesquels une phase solide donne naissance soit seulement à une phase gazeuse, soit à une phase solide et à une phase gazeuse.
3. Le groupe C
   log. $\rightleftarrows$ gaz.
   des systèmes dans lesquels une phase liquide donne naissance à une phase gazeuse.
4. Le groupe D
   liq. $\rightleftarrows$ sol. + gaz.
   des systèmes dans lesquels une phase liquide donne naissance à une phase solide et à une phase gazeuse.

Pour tous ces systèmes on peut énoncer la relation suivante:

Le rapport des températures absolues correspondant à la même pression de dissociation dans deux systèmes quelconques d'un même groupe reste sensiblement constant.

Cette proposition est équivalente à une autre:

La variation d'entropie qui résulte de la mise en liberté sous une pression déterminée d'une certain volume gazeux (mesuré à la même température et sous la même pression pour tous les systèmes) est à peu près la même pour tous les systèmes d'un même groupe.

D'autre part:

Si quatre courbes appartenant chacune à l'un des 4 groupes précédents se coupent en un même point, la courbe A fait généralement avec l'axe des températures un angle plus grand que la courbe B, celle-ci un angle plus grand que la courbe C, cette dernière un angle plus grand que la courbe D.

Cette proposition conduit à la suivante:

La variation d'entropie qui résulte de la mise en liberté sous une pression déterminée d'un certain volume gazeux (mesuré à la même température et sous la même pression pour tous les systèmes) est généralement plus grande dans le groupe A que dans le groupe B, plus grande dans le groupe B que dans le groupe C, plus grande enfin dans le groupe C que dans le groupe D.

Le groupe A composé de systèmes ne renfermant pas de corps liquide est celui pour lequel la relation est établie par le plus grand nombre d'exemples et le mieux vérifiée; dans les groupes B et D, la relation n'est vérifiée d'une maisière satisfaisante que si les solubilités du solide et du gaz dans le liquide ne sont pas trop considérables. C. Marie.

1207. Landrien, Ph. — *„Équilibre entre l'acétone et le chlorhydrate d'hydroxylamine."* C. R., t. 140, p. 1392—1394, 1905.

La détermination de la constante de la réaction a été effectuée par des mésures thermochimiques basées sur la connaissance des quantités de chaleur correspondant aux réactions:

Acétone + NH_4OCl + NaOH en excès = NaCl + oxime + NaOH

et

Oxime HCl + NaOH en excès = NaCl + oxime + NaOH.

C. Marie.

1208. Bach, A. — *„Zur Kenntnis der Katalase."* Chem. Ber., 38, p. 1878 bis 1885, 1905.

Der Verf. studierte die Verteilung der Wirkung von Katalase und Peroxydase auf Hydroperoxyd, wenn beide Stoffe zugegen sind.

Es zeigte sich, dass, falls kein durch das System Peroxydase-Hydroperoxyd oxydabler Stoff, wie z. B. Pyrogallol anwesend ist, Katalase allein ihre Wirkung ausübt. Ist jedoch Pyrogallol anwesend, dann wird scheinbar die Wirksamkeit der Katalase ausgeschaltet und Peroxydase wirkt allein. R. Kremann.

Thermochemie.

1209. Valentiner, S. — *„Über den maximalen Wirkungsgrad umkehrbarer Kreisprozesse."* Ann. d. Phys., 15, p. 829—835, 1904.

Der bekannte Satz der Thermodynamik, dass eine Maschine, welche Arbeit leistet, indem sie einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozess ausführt, einen Wirkungsgrad besitzt, welcher im Maximum dem im Carnotschen Kreisprozess sich ergebenden gleich ist, wird bei Benutzung eines idealen Gases als arbeitende Substanz vom Verf. auf eine neue Art ohne Bezugnahme auf den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre abgeleitet, wobei im

Gegensatz zu den bekannten älteren Ableitungen ersichtlich wird, dass es eine bestimmte Gruppe von umkehrbaren Kreisprozessen gibt, welche denselben Wirkungsgrad wie der Carnotsche Kreisprozess besitzen.

A. Becker.

1210. **Paschen**, F. — „*Über die Wärmeentwickelung des Radiums in einer Bleihülle.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 97, 1905.

Der Verf. muss leider in der kurzen vorliegenden Notiz mitteilen, dass eine unter günstigeren Umständen wiederholte Untersuchung über die von den γ-Strahlen des Radiums erzeugte Wärmemenge auf eine Reihe von Störungen am Eiskalorimeter hinwies, die früher übersehen wurden, so dass das damals ausgesprochene Resultat, dass die von 50 mgr $RaBr_2$ entwickelte Wärmemenge von 3,0 auf 5,8 Cal./Stunde steigt, wenn dieses Präparat in Blei von fast 2 cm Wandstärke eingehüllt wird, als illusorisch bezeichnet werden muss.

A. Becker.

1211. **Mathias**, E. — „*Sur la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés.*" C. R., t. 140, p. 1174—1176, 1905.

L'auteur montre que la mesure de la chaleur de vaporisation apparente est susceptible de donner une solution aux deux questions qui à l'heure actuelle divisent les physiciens dans la théorie des fluides: l'univariance des états saturés en équilibre et la question du point critique.

Il fondra pour cela que les expériences soient continuées au dela de la température critique.

C. Marie.

1212. **Alt**, H. — „*Über die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Stickstoffs.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 346—349, 1905.

Vorläufige Mitteilung des Verf. über neue Messungen der Verdampfungswärme bei Drucken zwischen 710 mm und 94 bezw. 35 mm. Eingehende Darstellung wird in den „Abhandlungen der k. bayer. Akademie" erscheinen. Hauptresultate, deren Fehler sicher kleiner als $\pm 1\,\%$ angenommen wird, sind bei 760 mm Druck

$$\text{für Sauerstoff } 50{,}97\ \frac{\text{cal.}}{\text{g}},$$

$$\text{für Stickstoff } 47{,}65\ \frac{\text{cal.}}{\text{g}}.$$

Kronach i. Bay., 22. Juni 1905.

Autoreferat.

1213. **Lemoult**, P. — „*Relations générales entre la chaleur de combustion des composés organiques et leur formule de constitution. Calcul des chaleurs de combustion. Deuxième mémoire.*" Ann. Ch. et Ph., 8. Série, t. 5, p. 5—70, 1905.

Extension aux dérivés azotés des formules générales données dans un précédent mémoire (Ann. Ch. et Ph., 8. série, t. I, p. 496). Voir aussi Journ. de Chim.-Phys., t. II, p. 201—244) analyse dans ce Recueil (Phys.-Chem. Centralbl., Vol. I, p. 621, 1904).

C. Marie.

1214. **Wörmann**, A. — „*Die Neutralisationswärme starker Säuren und Basen und ihre Änderung mit Temperatur und Konzentration.*" Inauguraldissertation Münster i. W., 1905, 37 S.

Gemessen wurde die Neutralisationswärme von HCl und HNO_3 bezw. mit KOH und NaOH bei 0° mit dem Eiskalorimeter von Bunsen, bei 6°, 18°, 32° mit dem Mischungskalorimeter in Konzentrationen zwischen normal und $^1/_{10}$-normal.

Ergebnisse: Die Neutralisationswärme ist zwischen $^1/_{10}$- und $^1/_4$-normal nicht merklich abhängig von der Konzentration, scheint aber für konzentriertere Lösungen zuerst wenig (bis $^1/_2$-normal), dann stärker anzusteigen; eine sichere Extrapolation auf verdünntere Lösungen gestatten die Beobachtungen nicht.

Die Neutralisationswärme der verdünnteren Lösungen nimmt nahe linear mit der Temperatur von 0^0 bis 32^0 ab; die Abnahme ist grösser für die Na- als für die K-Salze, für die Nitrate, als für die Chloride. Die Neutralisationswärme selbst ist grösser für die K- als für die Na-Salze, dagegen ziemlich gleich für das Nitrat und das Chlorid desselben Metalls.

Die Neutralisationswärme bei t^0 ergab sich für $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ n. zwischen 0^0 und 32^0

KCl gleich 14747—47,5t
Na Cl gleich 14629—51,9t
KNO_3 gleich 14728—49,8t
$NaNO_3$ gleich 14658—53,6t.

Heydweiller.

Elektrochemie.

1215. Billitzer, Jean. — *„Theorie der Kolloide II."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 129—166, 1905.

Der Verf. sucht die Fällungskraft, welche Elektrolyte auf Kolloide ausüben, in einer elektrostatischen Anziehung der Ionen auf die entgegengesetzt geladenen Kolloidpartikeln. Dieser elektrostatischen Anziehung folgend, scharen sich die Kolloidpartikeln um das fällende Ion bis der Komplex elektrisch neutral wird. Hat er dabei genügende Grösse erreicht, so fällt er aus. Kolloide mit grossen schwebenden Partikeln können nur stabil sein, wenn ihre Teilchen eine Ladung tragen, dagegen sind Kolloide mit kleinen Partikeln gerade dann am stabilsten, wenn ihre Teilchen keine Ladung tragen, wenn also das Kolloid „isoelektrisch" ist. Mit der Abstufung der Potentialdifferenz können zwei Minima und zwischen ihnen ein Maximum der Stabilität durchlaufen werden. Die Erwartungen werden durch Flemings Versuche über die Gerinnungsgeschwindigkeit der kolloidalen Kieselsäure gut gestützt. Sodann folgt eine ausführlichere Anwendung dieser Gesichtspunkte auf die Vorgänge in unechten Kolloiden. Die Theorie lässt viele Erscheinungen voraussehen, tritt niemals mit der Erfahrung in Widerspruch, ist aber im Auszuge nicht wiederzugeben.

Autoreferat.

1216. Foster, G. W. A. — *„Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor."* Chem. Ber., 38, p. 1781—1784, 1905.

Der Verf. hat sich mit den Russschen Versuchen analogen beschäftigt und kommt im Gegensatz zu genanntem Autor zum Resultat, dass schwefelsäuretrockenes Chlor durch die stille elektrische Entladung keinerlei Veränderung erleidet. Die erhöhte Wirkung von Chlor auf Benzol dürfte möglicherweise auf katalytische Wirkung geringer Mengen eines Zwischenkörpers zurückzuführen sein, der die Geschwindigkeit der Wirkung des Chlors auf Benzol beschleunigt. R. Kremann.

1217. Mazzuchelli, Arrigo. — *„Determinazione del potenziale elettrolitico dei sali cromosi. Sull' equilibrio elettrochimico tra varie forme di ossidazione."* (Bestimmung des elektrischen Potentials der Chromsalze. Über das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsformen.) Gazz. chim. ital., Bd. XXXV, p. 417—448, 1905.

Mit Hilfe von Elektroden aus Kupfer, Quecksilber und Zinn hat Verf. das Oxydationspotential von Chromosalzlösungen bestimmt. Platinelektroden sind wegen ihrer katalytischen Wirkung nicht anwendbar. Die relativ besten Werte werden mit Zinnelektroden erhalten.

Die elektrolytisch reduzierten und unter Luftabschluss durch CO_2-Gas bewegten Chromi-Chromosalzlösungen zeigten das „paradoxe" Verhalten, dass Lösungen, welche weniger Chromosalz enthielten, ein höheres Oxydationspotential hatten. Einen ähnlichen, aber der Wirkung nach entgegengesetzten Fall beobachtete Haber (ZS. anorg. Ch., 18, 40) bei der Messung des Potentials von Platin gegen Wasserstoffsuperoxydlösungen. Die obige Anomalie rührt von der starken Wasserstoffentwickelung her, wodurch die Reduktionskraft erhöht erscheint.

Das wahre Oxydationspotential kann aus chromosalzreicheren Lösungen ungefähr ermittelt werden. Verf. hat diese Konstante aus Lösungen des Chlorids, Sulfats, Azetats und Fluorids erhalten. Am stärksten reduzierend wirkt infolge der geringen Ionisation von $CrFl_3$ das Chromfluorid, das Sulfat verhält sich ähnlich wie das Chlorid.

Gegenüber den Ferrosalzen ist die Reduktionskraft der Chromosalze erheblich bedeutender. Für das Chlorid ergibt sich das auf die Normalelektrode bezogene Potential

$$Cr^{++} + (\overset{-}{\underset{-}{+}}) = Cr^{+++} = + 0{,}38,$$

während der Wert für Ferrochlorid — 0,705 ist. H. Grossmann.

1218. Duclaux, J. — *„Conductibilité des solutions colloïdales."* C. R., t. 140, p. 1468—1470, 1905.

La mesure de la conductibilité d'une solution colloïdale d'ébarrassée des micelles par le collodion, montre que cette conductibilité quoique faible n'est pas négligeable. Rapportée à la masse totale du colloïde elle est petite mais la disproportion disparait quand en rapporte la conductibilité à la masse active du colloïde c'est à dire à celle qui prend part aux réactions chimiques. C. Marie.

1219. Marie, C. — *„Réduction électrolytique des acides nitrocinnamiques."* C. R., t. 140, p. 1248—1250, 1905.

La réduction en solution alcaline donne les acides méta et para azoxy correspondants. La position du groupe nitré ou du groupe aminé à une influence considérable sur l'hydrogénation de la chaine latérale.

Les dérivés para donnent beaucoup plus facilement que les dérivés méta les corps correspondants de la série hydrocinnamique.

Analyse de l'auteur.

1220. Snowdon, R. C. — *„The electrolytic precipitation of silver."* Jour. Phys. Chem., 9, p. 392 etc,, 1905.

With a revolving cathode in a silver nitrate solution, increasing the current density decreases the size of the silver crystals provided the anode solution products are kept away from the cathode. It is possible to get a deposit which can be burnished.

The bright deposits obtained with all metals, when high current density and high speed of rotation are used, are due in part to a friction effect. Starting with a silver cyanide solution and such a speed of rotation and current density as gives a bright deposit, the deposit will become matte if the current density is held constant while the speed is decreased. This cannot be due to impoverishment because that would make the deposit

still more amorphous and bright. Holding the speed constant and increasing the current density makes the deposit matte because the silver is precipitated faster than it can be burnished. Holding the speed constant and decreasing the current density enough makes the deposit matte because the lower current density gives larger crystals.

When glue is added to a silver nitrate solution, colloidal silver can be precipitated at the cathode. W. D. Bancroft.

1221. Charters, S. B. — „*The aluminum rectifier.*" Jour. Phys. Chem., 9, p. 110, 1905.

Aluminum tubes were used with lead electrodes in a phosphoric acid solution. Water was run through the tubes to keep the temperature down. The current efficiency was 75—80 percent and the apparent voltage efficiency was 30—35 percent giving an energy efficiency of 20—30 percent. The chief cause of the voltage inefficiency is not the internal resistance of the rectifier. The results can be explained by assuming a counter-electromotive force increasing with the current and having a value of 50—60 volts over part of the range studied. Further experiments are needed to decide this point. W. D. Bancroft.

1222. Bancroft, W. D. — „*The aluminum rectifier.*" Trans. Am. Electrochem. Soc., 6, I, p. 13, 1904.

Abstract of a paper by Charters, published in full, Jour. Phys. Chem., 9, p. 110, 1905 (Ref. Nr. 1221). Author.

Photochemie einschl. Photographie.

1223. Lenard, P. und **Klatt,** V. — „*Über die Erdalkaliphosphore.*" Ann. d. Phys., Bd. 15, p. 225—282, p. 425—484, p. 633—672, 1904.

Obwohl die schönen Erscheinungen der Phosphoreszenz zum Studium derselben anregen mussten, und obwohl im Laufe der Jahre immer wieder neue Eigenschaften aufgefunden wurden, war doch für unser Verständnis des ganzen Gebietes bis vor kurzem verhältnismässig äusserst wenig gewonnen. So blieb nicht nur der Zusammenhang zwischen erregendem und neu emittiertem Licht wenig bekannt, sondern es fehlten besonders auch die Anhaltspunkte, um eine beobachtete Phosphoreszenzfarbe auf eine bestimmte chemische Substanz im Phosphor zurückzuführen und dadurch auch Körper mit verlangten Eigenschaften bewusst herstellen zu können. Hier in gründlicher Weise den Weg gezeigt zu haben, auf dem allein ein zielbewusstes Vordringen auf dem schwierigen Gebiet möglich erscheint, ist das grosse Verdienst der Verff. der vorliegenden Arbeiten, in welchen die Resultate eines jahrelangen Studiums von etwa 800 phosphoreszierenden Präparaten niedergelegt sind. Vor allem war es notwendig, von Substanzen von genau bekannter chemischer Konstitution auszugehen, in denen jede Spur einer Verunreinigung auf peinlichste Weise zu elliminieren war; die zweite Bedingung für das Erzielen eines die Erscheinungen zusammenfassenden Überblicks war die spektrale Zerlegung der Emission und die gesonderte Betrachtung der einzelnen Teile derselben, welche, auch bei reinen Phosphoren, von einander völlig verschiedene Eigenschaften haben können, die aber einzeln für die verschiedenen Stoffe ganz charakteristisches Verhalten zeigen, während ein solches einem als einheitliches Ganzes betrachteten Phosphor völlig abgeht.

Die Untersuchungen ergeben zunächst, dass die an Erdalkalisulfidpräparaten bekannte Phosphoreszenz gebunden ist an das Vorhandensein dreier wesentlicher Bestandteile, welche sind:

1. das Erdalkalisulfid selber,
2. geringe Spuren eines gewissen wirksamen Metalls,
3. ein schmelzbarer Zusatz.

Als wirksame Metalle finden sich neben den früher bekannten Cu, Mn und Bi noch Pb, Ag, Zn, Ni, Sb. Als schmelzbare Zusätze liessen sich eine Reihe von meist Kalium-, Natrium- oder Lithiumsalzen verwenden. Dass aber neben der angegebenen chemischen Zusammensetzung auch die physikalische oder molekulare Struktur in Betracht kommt, zeigt sich darin, dass die Phosphoreszenzfähigkeit nur in der Glühhitze, niemals auf kaltem oder nassem Wege zu erreichen ist, und dass Druck sie zerstört.

Ein in der angegebenen Weise zusammengesetzter Körper, er heisse kurz Phosphor, zeigt beim Beleuchten eine im allgemeinen mit den Bedingungen wechselnde Phosphoreszenzfarbe, die bei spektraler Zerlegung in mehrere Banden zerfällt, die sich dadurch als höchst charakteristisch erweisen, dass sie einzeln in ihrem Verhalten völlig unabhängig voneinander sind. Alle Beeinflussung der Phosphoreszenzen besteht nur in relativer Änderung der Intensität und Dauer der einzelnen Banden, deren Lage dabei unveränderlich bleibt und ausschliesslich durch die Art des Metalls und des Erdalkalisulfids gegeben ist. In diesem Sinne zeigt sich der Einfluss des schmelzbaren Zusatzes beispielsweise darin, dass jeder Zusatz gewisse Banden verstärkt und andere zurücktreten lässt, ohne eine Verschiebung derselben hervorzubringen. Die Gesamtfarbe des Phosphoreszenzlichts wird sich so mit dem Zusatz zwar ändern können; sie wird aber doch immer aus denselben bestimmten Emissionsbanden zusammengesetzt bleiben. Chemisch ähnliche Zusätze wirken meist gleich, so alle Sauerstoffsalze des Natriums untereinander, desgleichen des Lithiums, des Kaliums. In sehr feiner Verteilung beigemischt, wirkt der Zusatz schon in sehr geringen Mengen; volle Wirkung desselben wird zwischen 0,015 und 0,10 Teilen desselben, bezogen auf ein Gewichtsteil Sulfid, erzielt. Während noch grössere Zusatzmengen ungünstig sind, zeigt sich andererseits an zusatzfreien Präparaten, soweit sich solche überhaupt bei der äussersten Empfindlichkeit darstellen lassen, ein nahezu völliger Mangel an Phosphoreszenzfähigkeit.

Die Abhängigkeit der Phosphoreszenz von Metall und Sulfid ist dahin zu kennzeichnen, dass die Zahl und Lage der Banden gleichzeitig vom Metall und Sulfid bestimmt wird, dass es zwar Analogien gibt zwischen Banden desselben Metalls in den drei Erdalkalisulfiden und zwischen Banden verschiedener Metalle im selben Sulfid, dass diese Analogien aber nicht einfacher Art sind, so dass sie bei gegenwärtiger Kenntnis keiner exakten Fassung fähig sind. Die Metallmenge vermag nicht die Dauer, wohl aber die Intensität einer Bande in den weitesten Grenzen zu beeinflussen. Überall steigt die Phosphoreszenzhelligkeit mit zunehmendem Metallgehalt zuerst sehr schnell an, so dass bei Mengen, die meist unter 0,0001 liegen, schon nahe maximale Helligkeit erreicht ist; das dann noch folgende Ansteigen der Metallmenge führt zu einem oft sehr weiten Bereich nahe konstanter Intensität, nach dessen Durchschreitung Abfall bis zu schliesslich gänzlichem Nichtleuchten eintritt. Die Methode, geringste Spuren eines Metalls in einem Erdalkalisulfid mit Hilfe der Phosphoreszenz nachzuweisen, würde

nach dieser neuen Erkenntnis an Empfindlichkeit die chemischen und spektralanalytischen Methoden weit übertreffen.

Von grosser Wichtigkeit ist der gefundene Zusammenhang zwischen der Länge der erregenden Lichtwellen und der Intensität des erregten Phosphoreszenzlichts. Dabei zeigt sich, dass jede Bande unabhängig von einer anderen nur durch eine ganz bestimmte, spektral scharf begrenzte Lichtsorte erregt werden kann, derart, dass Licht von anderer Wellenlänge als diese ermittelten, niemals die betr. Bande erregen kann. Die Stokessche Regel wird hierbei niemals verletzt, wonach die Wellenlängen des erregenden Spektralgebiets stets kleiner sein müssen als diejenigen des emittierten Phosphoreszenzlichts.

Eine besondere Wichtigkeit haben weiterhin die Untersuchungen über die Dauer der emittierten Banden, welche für jede Bande verschieden sein kann und überdies sehr wesentlich von der Temperatur des Phosphors abhängig ist. Jede Bande kann darnach drei verschiedene Zustände annehmen, deren jeder an ein bestimmtes, für die betreffende Bande festliegendes Temperaturbereich gebunden ist. Im ersten Zustand, welcher unterer Momentanzustand oder auch Kältezustand genannt wird, laufen bei erregender Belichtung zwei die Bande betreffende Prozesse gleichzeitig im betreffenden Phosphor ab, nämlich erstens schnell an- und abklingendes Leuchten der Bande und zweitens eine mit der Dauer und der Intensität der Belichtung asymptotisch anwachsende Aufspeicherung von Erregung, welche im Phosphor erhalten bleibt, ohne zum Leuchten der Bande verbraucht zu werden. Fehlt der erste Prozess, so bleibt die Bande in diesem Kältezustand völlig unsichtbar; erst spätere Überführung in den zweiten Zustand, durch Erhöhung der Temperatur, macht die erfolgte Aufspeicherung sichtbar, indem sie dann zum Leuchten der Bande verbraucht wird.

Im zweiten Zustand, welcher Dauerzustand genannt wird, wird gleichzeitig sowohl Erregung aufgespeichert, wie auch solche zum Leuchten der Bande verbraucht. Sichtbar wird dabei ein allmähliches Anklingen der Bande bei Erregung und darnach ebenso allmähliches Abklingen, entsprechend dem langsamen Verbrauch noch aufgespeichert gebliebener Erregung.

Im dritten, sogenannten oberen Momentan- oder Hitzezustand der Bande findet Aufspeicherung nicht mehr statt, und es bleibt für die Beobachtung nur noch schnell an- und abklingendes Aufleuchten übrig. Das Bereich dieses Zustandes endet bei der oberen Grenztemperatur der betreffenden Bande, wo deren Erregbarkeit durch Licht aufhört. Dieselbe liegt bei manchen Banden nahe der Rotglut, bei den meisten aber weit darunter.

Zum Schluss wären noch die Vorstellungen zu erwähnen, welche sich die Verff. über die Art der Lichtemission der Banden gebildet haben. Ein Phosphor wäre darnach als ein Gemisch verschiedener Sorten von Emissionszentren anzusehen; für jede Bande eine Sorte, deren Zentren unabhängig von den anderen funktionieren. Als wesentliche Bestandteile der Zentren wären Atome des Metalls, des Erdalkalis und Schwefels anzusehen, und die anderen Umstände wie Zusätze, Glühtemperatur und ähnliche Faktoren könnten für die Art der Bindung oder Gruppierung der Bestandteile bestimmend sein und dadurch die Schwingungsmöglichkeiten derselben begrenzen. In bezug auf die Unveränderlichkeit der Schwingungsdauer, sofern sie Zugehörigkeit zum Metallatom besitzt, würden Phosphoreszenz-

banden und Spektralserien eines Metalles einander analog sein, und die Zurückführung beider Erscheinungsgebiete auf dieselben Grundvorstellungen würde die neuen Erfahrungen mit den älteren Anschauungen wohl begreifen lassen.

Die gegebene Übersicht über den behandelten Stoff konnte nur die Hauptzüge der vorliegenden Arbeiten wiedergeben, da sich die Fülle von dort niedergelegtem Beobachtungsmaterial auf engem Raum nicht mitteilen liesse. A. Becker.

1224. Pochettino, A. — *„Sulla luminescenza dei cristalli."* (Über die Lumineszenz der Kristalle.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, p. 505 bis 512, 1905.

Der Verf. untersuchte qualitativ den Einfluss, welchen Radiumstrahlen (aus Gieselschem Bromid) und Röntgenstrahlen auf die Lumineszenz von verschiedenen Kristallen und die in manchen Fällen mit der Lumineszenz verbundene Polarisation ausüben.

Zur Untersuchung gelangten die schön kristallisierten Platinzyanide des Magnesiums, Calciums, Erbiums, Yttriums und das Kaliumlithium- und Natriumkaliumplatincyanid. Es zeigten sich in den meisten Fällen ähnliche Lumineszenzwirkungen bei der Einwirkung von Radium und Röntgenstrahlen, jedoch mehrfach Abweichungen hinsichtlich der Polarisation. Bei den natürlichen Kristallen des Scheelits, Phosgenits, Cerussits und Apatits war die Einwirkung der Radiumstrahlen bedeutend stärker. Die Dauer der Lumineszenzerscheinung ist abhängig von der Bestrahlungszeit.

H. Grossmann.

1225. Kauffmann, H. und **Beisswenger,** A. — *„Zur Kehrmannschen Deutung des Fluoreszenzwechsels."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 793 bis 794, 1905.

Gegenüber der Ansicht von Kehrmann (cf. Ref. No. 48) halten die Verff. die Anschauung aufrecht, dass der Wechsel der Fluoreszenzfarbe, den viele Amide zeigen, von keiner Tautomerie, sondern von Änderungen im Zustande des Benzolringes selbst herrühre. R. Kremann.

1226. Kauffmann, H. und **Beisswenger,** A. — *„Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 789—793, 1905.

Die Verf. bezeichneten diejenigen Gruppen, die einen leuchtfähigen Benzolring mit Hilfe von Lichtstrahlen zur Luminiszenz anregen, als „fluorogene Gruppen". Solche sind die Carbäthoxylgruppe und nach den neuesten Versuchen die Acetyl- und Vinylgruppe.

Da die Verff. violette Fluoreszenz und Luminiszenz als Kennzeichen des X- oder D-Zustandes ansehen und diesem Zustand grössere Werte der magnetooptischen Anomalie zukommen, ziehen die Verff. den Schluss, dass violett fluoreszierende Benzolderivate magnetooptische Anomalie zeigen müssten. Der Versuch bestätigte in der Tat diese Annahme.

R. Kremann.

1227. Kauffmann, H. und **Grombach,** Ad. — *„Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 794—801, 1905.

Durch Untersuchung einer Reihe geeigneter Benzolsubstitutionsprodukte können die Verff. zeigen, dass solche Substituenten die durch Radiumstrahlen bewirkte Luminiszenz sehr kräftig begünstigen, nicht die Eigenschaft besitzen müssen, fluorogen (cf. voriges Ref.) zu wirken. Es scheint also Luminiszenz und Fluoreszenz durch verschiedene Ursachen bedingt zu sein. R. Kremann.

1228. Gernez, D. — „*Triboluminescence des composés métalliques.*“ C. R. t. 140, p. 1337—1339, 1905.

On a pu déceler la triboluminescence dans une centaine de composés (74 purement minéraux et 26 sels de métaux à acides organiques).

C. Marie.

1229. Burke, J. B. — „*Note on Fluorescence and Absorption.*“ Proc. Roy. Soc., 76 A, p. 165—166, 1905.

The author has previously described the existence of a difference in the absorption of the fluorescent light of uranium glass when in the luminous and non-luminous states; attributed to temporary changes of structure.

M. Camichel, however (C. R., Jan. 16. 1905) has recently obtained negative results. The present note is a criticism M. Camichel's experiments.

F. S. Spiers.

1230. Lehmann, H. — „*Lippmannsche Spektra zweiter und dritter Ordnung in natürlichen Farben.*“ Physik. ZS., Bd. 6, p. 17—19. 1905.

Der Versuch an Lippmannschen Photographien Spektra höherer Ordnung, entsprechend einem Abstand der Zenkerschen Blättchen von einem Vielfachen von $\lambda/2$, zu erzeugen, ist mit negativem Erfolg bereits wiederholt angestellt worden. Der Verf. versuchte nun direkt durch Photographie einen Abstand der Zenkerschen Blättchen zu erhalten, welcher das Doppelte einer halben Wellenlänge des sichtbaren Spektrums beträgt, indem er das Ultrarot in der Gegend von 850 $\mu\mu$ photographieren wollte. Das erwartete Resultat blieb aber aus, da erstlich die Spektra höherer Ordnung bedeutend lichtschwächer sind als das primäre Spektrum und da ausserdem die Zenkerschen Blättchen eine starke Absorption des brechbaren Teils des Spektrums besitzen, so dass das erwartete Violett nicht mehr für das Auge sichtbar wurde.

Wird dagegen die Gelatineschicht der Photographie angehaucht, so bewirkt man ein Aufquellen der Schicht und damit eine Vergrösserung des Abstandes der Zenkerschen Blättchen, und das erwartete Phänomen tritt hierbei in der Tat in manchen Fällen ein. Bedingung für das Zustandekommen war besondere Feinkörnigkeit der Emulsion und eine sehr normale Belichtung und Entwickelung. Das Spektrum dritter Ordnung ist immer sehr schwach.

A. Becker.

1231. Urbain, G. — „*Sur un spectre nouveau observé dans la gadoline.*“ C. R., t. 140, p. 1233—1234, 1905.

Description d'un spectre observé avec la gadoline puréfiée donnant

$$Gd = 157{,}2$$

comme poids atomique. L'auteur émet l'hypothèse que ce spectre pourrait être du au Victorium de W. Crookes (1898).

C. Marie.

1232. Precht, J. — „*Bemerkung zur Solarisation.*“ ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 75—76, 1905.

K. Schaum.

1233. Precht, J. und **Stenger,** E. — „*Über Bromsilbergelatine mit Entwicklergehalt.*“ ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 76—80, 1905.

Wie schon W. Abney gezeigt hat, kann man durch Anwesenheit gewisser Reduktionsmittel in der photographischen Schicht das Eintreten der Solarisation verhindern. Bromsilbergelatineplatten wurden in einer Lösung von Edinol und Sulfit gebadet, darauf getrocknet und gleichzeitig mit einem nicht präparierten Kontrollstreifen stufenweise belichtet. Die ent-

ricklerhaltige Platte wurde durch Einlegen in Sodalösung, die andere auf ewöhnlichem Wege hervorgerufen. Die Schwärzungskurven für beide 'latten weichen von einander ab, indem bei dem Entwicklerstreifen die eutrale Zone sehr viel stärker ausgedehnt und die Solarisationsgrenze weit inausgeschoben ist. K. Schaum.

Chemie.

234. **Schenck**, R. — *„Über den roten Phosphor."* ZS. f. Elektrochem. Bd. 11, p. 117—118, 1905.

Unter der Bezeichnung des roten Phosphors werden Substanzen von sehr 'erschiedenem chemischen und physikalischen Verhalten zusammengefasst; nan könnte den roten Handelsphosphor am besten ansprechen als „rotes 'hosphorglas, welches eine partielle Entglasung erfahren hat". Bei der Imwandlung von weissem in rotem Phosphor zeigt die Masse, so lange ıoch weisser Phosphor vorhanden ist, wie zu erwarten, den Dampfdruck lieser Modifikation; bei vollendeter Umwandlung findet jedoch kein plötzicher Übergang zur Dampftension des roten Phosphors statt, sondern das Fallen des Dampfdrucks erfolgt ganz allmählich. Das Umwandlungsprodukt ıat den Charakter eines Phosphorgels, indem grosse Mengen weissen Phosphors durch den sich bildenden roten mit niedergerissen werden. Erst bei fortgesetztem Erwärmen wird der eingeschlossene weisse Phosphor in roten umgewandelt, und erst, wenn diese Umwandlung sich vollzogen hat, ist der Dampfdruck des roten Phosphors erreicht. Die Farbe des zuerst sich abscheidenden Phosphors ist hellrot. Ganz ähnlichen Verhältnissen begegnet man bei Überführung der Phosphorarten mit Hilfe von Lösungsmitteln, wie Phosphorjodür, Phosphorsesquisulfid und Phosphortribromid. Das umgewandelte Produkt ist von hellroter Farbe und schliesst durch Absorptionswirkung beträchtliche Mengen des Lösungsmittels ein, und zwar um so mehr, bei je tieferer Temperatur sich die Umwandlung vollzogen hat. Der hellrote Phosphor zeigt gegenüber Ammoniak und alkoholischer Kalilauge ein analoges Verhalten wie der gelbe, feste Phosphorwasserstoff, welch letzterem die Formel $P_{12}H_6$ zukommt. Wahrscheinlich ist auch der rote Phosphor ein Polymerisationsprodukt. Der hellrote Phosphor ist keine besondere Modifikation des roten, sondern bloss ein fein verteilter und daher sehr reaktionsfähiger, amorpher, roter Phosphor; er verhält sich zum Handelsphosphor, wie etwa gefällte, in Alkali lösliche Kieselsäure zu Quarzglas. E. Abel.

1235. **Waegner**, Anton. — *„Über das Neodymoxyd."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 118—126, 1904.

Über die Farbe des Neodymoxydes lauten die Angaben sehr verschieden, was wohl meist durch Verunreinigung des Materiales bedingt ist; es scheint aber auch, als ob der Sauerstoffgehalt des Oxydes die Farbe ändert. Beim Erhitzen von reinem Oxalat bei heller Rotglut im Sauerstoffstrom entsteht ein bräunlichrosa Oxyd — A —, das bei sehr starkem Glühen an der Luft oder im H-Strom Nd_2O_3 als schiefergraues Pulver hinterlässt.

Nach den Gewichtsverlusten im H-Strom ist Oxyd A Nd_4O_7; N_2O_3 nimmt keinen Sauerstoff wieder auf. Die bräunliche Farbe von Oxyd A wird durch sehr wenig Pr. bedingt; beim mässigen Reduzieren wird es violettstichig-himmelblau. Oxyd A hat ein ganz anderes Reflexionsspektrum

als Nd_2O_3, woraus zu schliessen ist, dass Nd_4O_7 ein besonderes Individuum ist, da es sich um Verbindungsspektren handelt.

Besonders zeigen sich die Differenzen in der Nähe der D-Linien. Die Wellenlängen müssen im Original nachgesehen werden. Spektralbeobachtungen liessen erkennen, dass beim Glühen von Oxalat Oxyd A neben Nd_2O_3 entsteht; auch aus anderen Neodymverbindungen erhält man beim Glühen Oxydgemische, die erst bei sehr hoher Temperatur in Na_2O_3 übergehen. Die Oxyde aus Nitrat, Karbonat und Hydroxyd sind wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit viel beständiger als die aus Oxalat.

Koppel.

1236. Bellucci, J. und **Parravano**, N. — *„Contributo allo studio dei composti stannici.“* (Beitrag zur Kenntnis der Zinnverbindungen.) Gazz. chim. ital., XXXV, I, p. 241—267, 1905.

Die früher als Salze der Metazinnsäure aufgefassten Salze R_2SnO_3 3 H_2O zeigen in chemischer und kristallographischer Hinsicht vollkommene Analogie zu den Platinaten $(Pt(OH)_6)R_2$, die gleichfalls 3 Mol. H_2O fest gebunden enthalten, welche nicht ohne weitgehende Zersetzung des Moleküls bei höherer Temperatur entweichen (vgl. Phys.-chem. Centrbl., Bd. II, No. 400). Wie $Pt(OH)_6K_2$ aus $PtCl_4$ und KOH, so bildet sich $(Sn(OH)_6)H_2$ aus $SnCl_4$ und KOH. Bei den Umsetzungen der Alkalihexaoxystannate mit Schwermetallsalzen (es wurden Ba-, Sr-, Ca- und Pb-Salz dargestellt und frühere irrtümliche Angaben anderer Autoren berichtigt) blieb das Anion $(Sn(OH)_6)''$ intakt. Die Leitfähigkeit des Kaliumsalzes bei 25° ergab für

$$\triangle_{1024-1032} = 58,$$

während für Kaliumplatinat als normal dissoziiertes Salz

$$\triangle_{1024-1032} = 19{,}9$$

gefunden wurde. Diese Tatsache, sowie die mit der Zeit zunehmende Leitfähigkeit des Kaliumstannats lässt auf weitgehende Hydrolyse unter Abspaltung von KOH schliessen und zeigt die geringe Stabilität der Benzoxystannate, auch die Chlorverbindungen sind weniger stark komplex als die entsprechenden Platinverbindungen. $H_2SnCl_6 6H_2O$ verliert neben festem Kali 2 Mol. HCl; es lässt sich nicht mit KOH titrieren. Die Leitfähigkeit auf Zusatz von NaOH nimmt konstant ab, während $PtCl_4$-Lösung auf Zusatz von NaOH Abnahme der Leitfähigkeit bis zum Neutralisationspunkt bei 2 Mol. NaOH, dann jedoch wieder Zunahme zeigt. Auch die Hydrolyse des Kaliumzinnchlorids K_2SnCl_6 und die Unmöglichkeit, wie beim Platin Oxychlorstannate zu erhalten, spricht für die geringe Stabilität des Anions $SnCl_6''$ im Vergleich zu $PtCl_6''$.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

H. Grossmann.

1237. Gutbier, A. und **Hofmeier**, G. — *„Über kolloidale Metalle der Platingruppe I.“* Journ. f. prakt. Ch., Bd. 71, p. 358—365, 1905.

Mit Hilfe einer wässerigen Lösung von Gummiarabikum gelang es den Verff., unter Anwendung von Hydrazinhydrat sehr beständige Hydrosole der Platingruppe darzustellen. Eine verdünnte Lösung von Platinchlorid 1:1000 wurde mit dem gleichen Volumen des Gummiarabikum und einigen Tropfen Hydrazinhydrat 1:2000 versetzt, worauf Braunfärbung eintrat. Selbst beim Kochen wurde kein metallisches Platin ausgeschieden; durch Eindampfen auf dem Wasserbade lässt sich das flüssige Hydrosol ziemlich stark konzentrieren, fest wird es beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 als braunschwarze Masse erhalten, die sich beim Erwärmen in lauwarmem

Wasser leicht löst. Gegen Elektrolyte, sowie Bariumsulfat und Tierkohle, die mit der Lösung geschüttelt dieselbe entfärben, ist das Hydrosol sehr empfindlich, während Zersetzung durch Licht nicht eintritt. Ähnlich verhält sich das Palladiumhydrosol und das Iridiumhydrosol, welches eine fast schwarzbraune, in Wasser grossenteils lösliche Masse darstellt. Die Verff. wiesen noch besonders nach, dass speziell Hydrazinhydrat bis zum Metall reduziert. Gegen H_2O_2 zeigen die Hydrosole ähnliche katalytische Erscheinungen, wie sie Bredig bei dem reinen Platin und Palladium schon früher gefunden hat.

(Erlangen, Chem. Labor. d. Univ.) H. Grossmann.

1238. Shepherd, E. S. — *„The constitution of the copper-zinc alloys."* Jour. Phys. Chem., 8, p. 421, 1904.

Copper and zinc form six series of solid solutions and no compounds. Below 450° the δ solid solution ceases to be stable. The fields for the different solid solutions have been worked out. Forty-six photomicrographs accompany the paper. The work was carried on under a grant from the Carnegie Institution. W. D. Bancroft.

1239. Herbette, Jean. — *„Sur une nouvelle forme du tartrate de thallium et sur les mélanges isomorphes des tartrates de thallium et de potassium".* C. R., t. 140, p. 1649—1652, 1905.

L'étude cristallographique de ces sels montre que:

1. Il existe, entre le tartrate de thallium et celui de potassium, qui appartiennent à des systèmes cristallins différents, un véritable isomorphisme.
2. Les propriétés des cristaux mixtes que fournissent ces deux sels ne varient pas proportionnellement à la composition chimique; en particulier l'angle β, qui est égal à 90° dans le tartrate de thallium, passe lorsque la teneur en Tl diminue, par un minimum de 88° 36′, pour se rapprocher ensuite progressivement de la valeur 89° 10′ qu'il possède dans le tartrate de K.

Un cas analogue a été signalé par M. Groth à propos du perchlorate et du permanganate de potassium. C. Marie.

1240. Perman, E. P. — *„The Direct Synthesis of Ammonia."* Proc. Roy. Soc., 76 A, p. 167—174, 1905.

The author has shown that ammonia is almost entirely decomposed when heated in a porcelain vessel at 800 to 1100° C., and that there are no signs of equilibrium between the ammonia and its products at the temperatures employed, 677° to 1111° C. In the present paper the author describes attempts to reach the equilibrium states by synthesising ammonia, so as to facilitate the tests and estimations.

The gases were prepared in two ways: by decomposing ammonia and by preparing the nitrogen and hydrogen separately.

The author thus summarises his results:

1. Ammonia cannot be synthesised by heat. Its decomposition by heat is therefore an irreversible reaction.
2. It may be synthesised in small quantities by heating the constituents with many of the metals, by exploding with oxygen, and by sparking. These are reversible reactions.

3. It appears that the synthesis can only take place when the gases are ionised. The decomposition of the ammonia formed is prevented by its sudden cooling.
4. The nitrides of the metals do not form an intermediate stage in the formation of ammonia, for metals, like magnesium, which readily form nitrides do not produce more ammonia than others.
5. There are close analogies between ozone and ammonia in these regards. F. S. Spiers.

1241. Haber, F. und **van Oordt**, G. — *„Über Bildung von Ammoniak aus den Elementen."* ZS. f. anorg. Ch., Bd. 43, p. 111—115, 1905.

Durch eine Notiz von Perman (Chem. News, 90, 182, 1904; cf. Nr. 1240) werden die Verff. veranlasst, einen vorläufigen Bericht über ihre Untersuchung des Gleichgewichtes $N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$ mitzuteilen.

Zur Ausführung der Versuche wurde bei konstanter Temperatur reines Ammoniak über feinverteiltes Eisen (als Katalysator) geleitet, im entstehenden Gase das Ammoniak titrimetrisch bestimmt, das Restgas (N + H) wieder über Eisen geleitet und das frisch entstandene Ammoniak abermals bestimmt. So konnte erkannt werden, ob das Gleichgewicht von beiden Seiten erreichbar sei. Bisweilen wurde als Katalysator auch Nickel verwendet, das langsamer wirkt als Eisen. Bei ca. 1000° zerfällt Ammoniak bereits sehr weitgehend in N + H. Die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{(p_{N_2})^{1/2} \times (p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}}$$

ist bei 1020° 2706. Für andere Temperaturen lässt sich die Konstante nicht berechnen, da die spezifischen Wärmen der Gase nicht bekannt sind.

Jüptner v. Jonstorffs Rechnungen über das Ammoniakgleichgewicht (ZS. anorg. Chem., Bd. 42, p. 236, 1904) sind nicht zutreffend.

Koppel.

1242. Mc Intosh, D. — *„The Basic Properties of Oxygen at Low Temperatures. Additive Compounds of the Halogens with Organic Substances containing Oxygen."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 784—794, 1905.

Compounds of the halogens with typical members of the fatty series were made and analysed. These bodies differ from the additive compounds of the halide acids previously described. They are formed with only a slight evolution of heat, and do not easily from supersaturated solutions. They melt at low temperatures (— 11° to — 96°), and above their melting points substitution takes place. Reasons are given for viewing the halogens in these compounds as ter-valent elements, and the oxygen as a tetrad.

Author.

1243. Mohr, E. — *„Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch-aktiver Substanzen."* Journ. f. prakt. Chem., 71, p. 305—357, 1905.

Ohne Kenntnis der Arbeiten von Kipping, Journ. Chem. Soc., 79, 442 (1901), Kipping und Schray, 85, 438 (1904), ist Verf. zu ähnlichen Resultaten über die Spaltbarkeit optisch-aktiver Verbindungen gelangt, die eine Erweiterung der Ergebnisse Kippings darstellen.

Um nachzuweisen, ob eine Säure eine Racemverbindung oder ein inaktives Gemenge ist, wird das Chlorid derselben mit einem „äusserlich kompensierten" Alkohol, oder einem primären resp. sekundären Amin in Reaktion gebracht. Unter „äusserlich kompensiert" versteht Verf. Verbindungen, bei denen es unentschieden bleiben soll, ob sie wahre Racem-

verbindungen oder inaktive Gemenge sind. Bei Anwendung eines äusserlich kompensierten Chlorids und eines gleichen Amins entsteht ein Gemisch von zwei äusserlich compensierten, strukturidentischen aber stereoisomeren Verbindungen, die auf Grund physikalischer Unterschiede (Löslichkeit, Schmelzpunkt etc.) getrennt werden können. Es reagieren nämlich folgende Körper:

1. dS + dA,
2. dS + lA,
3. lS + dA,
4. lS + lA,

1 und 4 und 2 und 3 sind paarweise antiomorph und bilden je eine „äusserlich kompensierte" Verbindung.

Eine Spaltung in die einzelnen optisch-aktiven Einzelkomponenten wird hierbei nicht beobachtet. Den bekannten Verhältnissen, bei den Hydrindamiden der Phenylchloressigsäure und den Hydrindamiden der Benzylmethylessigsäure (Kipping), schliesst sich die vom Verf. beobachtete Isolierung und Trennung der beiden stereoisomeren α-Phenyläthylamiden der Benzyläthylessigsäure an. Im experimentellen Teil beschreibt Verf. ausführlich die Darstellung dieser Verbindungen, denen die Konstitutionsformel

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2 \diagdown \qquad\qquad \diagup C_6H_5 \\ \qquad\qquad CHCONHCH \\ C_2H_5 \diagup \qquad\qquad \diagdown CH_3 \end{array}$$

zukommt. Das in kaltem Benzol und siedendem Petroläther schwer lösliche Amid zeigt den Schmelzpunkt 112, während das leichter lösliche stereoisomere, in ätherischer Lösung in beträchtlich (3—4 fach) grösserer Menge entstehende leichtlösliche Amid bei 85—87° schmilzt.

Die Trennung durch fraktionierte Kristallisation ist leicht ausführbar. Diese Versuche bestätigen die Ansichten E. Fischers (Ber. 37, 2486, 1904), der darauf aufmerksam gemacht hat, dass „äusserlich kompensierte" Verbindungen [1 + 4] und [2 + 3] im allgemeinen in verschiedenen Mengen entstehen.
H. Grossmann.

1244. **Hinrichsen**, F. Willy und **Watanabe**, Tosio. — „*Über die Abscheidung von metallischem Silber aus Schwefelsilber bei Gegenwart von Quecksilber.*" Wüllner-Festschrift der Techn. Hochsch. Aachen, Teubners Verlag. S. 214—226, 1905.

Um einen Einblick in die Theorie des Amalgamationsverfahrens zur Silbergewinnung zu erhalten, suchten die Verff. zunächst die Rolle aufzuklären, welche das Quecksilber selbst bei diesem Prozesse spielt. Es zeigte sich, dass bereits Quecksilber allein die Abscheidung von Silber aus Schwefelsilber bewirkt, und zwar steigt die Ausbeute proportional der Zeit und der Quecksilbermenge. Bei Gegenwart von Chlornatriumlösung nehmen die abgeschiedenen Mengen Ag zu mit der Konzentration des NaCl, der Temperatur und der Zeit. Noch bessere Werte werden bei Verwendung von Zinkamalgam an Stelle von reinem Hg gefunden infolge der galvanischen Einwirkung des Zinks. Eisen ist in Kochsalzlösung nicht wirksam, wohl aber vermag es in Cyankaliumlösung die Umsetzung zwischen Schwefelsilber und Quecksilber erheblich zu erhöhen. Das verschiedene Verhalten der beiden Salzlösungen scheint mit rein mechanischen Bedingungen verknüpft zu sein, indem Hg unter Cyankalium eine glatte zusammenhängende Oberfläche bildet, während es unter Kochsalz in kleine Kügelchen zerfällt. Es werden eine Reihe von Beweisen für diese Anschauung beigebracht. Das interessanteste Resultat ist wohl, dass man

das Eisenplättchen bei diesen Versuchen durch ein gleich grosses Glasplättchen ersetzen kann, ohne die Ausbeute zu verringern. Daraus folgt, dass das Eisen bei den Schüttelversuchen nur den Erfolg hatte, dass es die Reaktionsmasse gut durchrührte. Die galvanische Einwirkung des Eisens kann ohnehin nur eine unwesentliche Rolle spielen, da die Spannung zwischen Fe und Ag_2S in 0,2 %iger KCN-Lösung nur etwa 0,1 Volt beträgt.

Hinrichsen.

Varia.

1245. van Bemmelen, I. M. — „*Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-, vulkanischen und Lateritböden.*“ ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 265—314, 1904.

1246. van Bemmelen, I. M. — „*Die Absorption von Wasser durch Ton.*“ ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 314—324, 1904.

Von diesen beiden sehr gründlichen Arbeiten hat die zweite für die physikalische Chemie insofern Interesse, als der experimentelle Nachweis erbracht wird, dass für Böden mit einem Gehalt an kolloidalem Ton und Humus dieselben Gesetze gelten, die der Verf. früher allgemein für kolloidale Stoffe festgestellt hat.

Das umfangreiche Zahlenmaterial entzieht sich der Wiedergabe.

Koppel.

1247. Stock, A. — „*Über zwei Modifikationen der Töplerschen Luftpumpe.*“ Chem. Ber., Bd. 38, p. 2182—2185, 1905.

Von den beiden Haupttypen der Quecksilberluftpumpen gibt der Verf. der Töplerschen gegenüber der Sprengelschen den Vorzug.

Der Verf. empfiehlt am Oberteil der Pumpe zwei Verengungen anzubringen, die das Zerschlagen der Pumpe durch allzuheftiges Anschlagen des Quecksilbers verhindern.

Wegen der näheren Einzelheiten, die durch die vom Verf. gegebene Abbildung ersichtlich sind, muss auf das Original verwiesen werden.

Das gleiche gilt für eine zweite Modifikation der Töplerschen Luftpumpe, als deren besondere Vorzüge der Verf. angibt:

1. Einfache Handhabung, die sich auf Drehen eines einzigen Hahnes beschränkt.
2. Ihre grosse Wirksamkeit, die rasches Evakuieren auch grosser Gefässe gestattet.
3. Absolute Reinhaltung des Quecksilbers, das weder mit Fett noch mit Kautschuk in Berührung kommt, und schliesslich
4. einfache Transportabilität.

Durch eine selbsttätig wirkende Umstellvorrichtung kann die Pumpe leicht in eine automatische umgewandelt werden. R. Kremann.

1248. Gildemeister, Martin und **Weiss**, Otto. — „*Über einen zuverlässigen Platinschliesskontakt.*“ Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 174—179, 1905.

Rudolphi.

Bücherbesprechungen.

1249. Haber, F., Dr., a. o. Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe i. B. — „*Thermodynamik technischer Gasreaktionen.*“ XVI + 296 p., mit 19 Abbildungen. 8°. München und Berlin, R. Oldenburg, 1905. Preis in Leinen geb. 10 Mark.

Der Verfasser hat am Anfange dieses Jahres mit befreundeten ollegen und jüngeren Mitarbeitern an sieben Abenden die Thermodynamik er technich wichtigen Gasreaktionen besprochen.

In vorliegendem Buche sind nun die Ausführungen abgedruckt, mit 'elchen er diese ohne Zweifel hervorragend lehrreichen und nützlichen esprechungen einleitete, jedoch sind bei der Ausarbeitung für den Druck ie Besprechungen selbst verwertet worden, so dass die Schwierigkeiten, 'elche der ja nicht immer leichte Gegenstand bei den Teilnehmern der esprechung hervortreten liess, noch nachträglich besonders eingehende ehandlung erfuhren. Diese Entstehungsgeschichte des Buches verbürgt eine Zweckmässigkeit und Brauchbarkeit, ganz abgesehen davon, dass ja er Verf. so wie so schon bekannt ist durch sein hervorragendes Talent larer und exakter Darstellung.

In der Vorrede steht zu lesen, dass das Buch nicht um der Theorie, ondern um der Technik willen geschrieben worden sei. Demgegenüber st zunächst zu betonen, dass das Buch keineswegs etwa für die Theorie rertlos ist. Im Gegenteil, diese klare, übersichtliche und eingehende Ionographie ist auch für die Theorie durchaus wertvoll. Für die Technik llerdings bedeutet sie geradezu eine Erlösung aus einem nicht mehr ganz — entsprechenden Zustande. Einem Zustande, der menschlich verständlich st durch die natürliche Kluft zwischen Techniker und Theoretiker. Während ler Theoretiker nur ausnahmsweise Kenntnis hat von den Problemen des Technikers, und selten Sinn für ihre Bearbeitung, bleiben andererseits für 90, vielleicht für 95% der ja fast ausschliesslich für die Technik ausgebildeten Chemiker die Resultate und Darstellungen der Theoretiker unverständlich und unbrauchbar — eine Folge einerseits der Beschränktheit der menschlichen Kapazität, andererseits der immer noch vorherrschend üblichen, beschreibenden Behandlung des offiziellen Chemieunterrichtes. Und unter diesen auch bei allseitig bestem Willen nicht sprungweise zu beseitigenden Verhältnissen litt in erster Linie die Darstellung der technisch so eminent wichtigen Gasreaktionen in den Hand- und Lehrbüchern der technischen Chemie. Hier kann und muss nun das Buch Habers Wandel schaffen. Es muss für die Behandlung des Gegenstandes im Unterricht vorbildlich wirken.

Da die Darstellung an Vorkenntnisse und Vorbildung keine höheren Anforderungen stellt, als sie jeder Studierende besitzen muss, der überhaupt Vorlesungen über technische Chemie mit Erfolg hören will, so gibt es keine Entschuldigung mehr für irgend eine auf tieferem Niveau stehende Behandlung. So dürfte das treffliche Buch ein Markstein werden für die Darstellung, welche die technische Chemie in Hand- und Lehrbüchern überhaupt erfährt. Sein Einfluss in dieser Richtung wird demjenigen entsprechen, welchen die Ostwaldschen Bücher auf den Vortrag der anorganischen und analytischen Chemie ausgeübt haben — sollten.

F. W. Küster.

1250. Escard, Jean. — „*Les fours électriques et leurs applications industrielles.*" Un volume, gr. in-8 de 528 pages, 221 fig. et 1 planche, Vve Ch. Dunod, éditeur, Paris, 1905. Prix 18 fr. broché, cartonné 19,50 fr.

Dans cet ouvrage dont la préface a été écrite par M. H. Moissau l'auteur fait en quelque sorte l'inventaire de tous les résultats obtenus à l'heure actuelle tant dans le domaine scientifique qu'industriel au moyen des divers appareils qui forment la classe des fours électriques.

Il décrit d'abord tous les modèles de fours, fours à résistance, fours à arc, fours mixtes etc. Il montre ensuite les applications scientifiques et les travaux effectués dans les séries de carbures, sulfures, oxydes etc. etc. Le carbure de calcium et l'acétylène à cause de leur importance occupent un chapître particulier.

L'électrométallurgie en général et plus particulièrement l'électrosiderurgie sont décrit en detail autant qu'on peut le faire à l'heure actuelle d'après les données livrées à la publicité. Les combinaisons particulières, silicium, carborundum, siloxicon, borures, cyanates etc. sont ensuite passées en revue et dans un dernier chapître on trouvera la description des divers procédés de soudure électrique.

Le nombre considérable de faits rassemblés dans cet ouvrage auquel on pourrait peut être reprocher sa bibliographie trop exclusivement française, le rend indispensable à tous ceux ingénieurs, chimistes, industriels, qui désirent avoir une idée exacte des applications de l'Électrothermie et du développement qu'en moins de vingt années elle a pris tant en France qu'à l'Étranger. C. Marie.

1251. Wehner, Dr., Max. — *„Die Bedeutung des Experimentes für den Unterricht in der Chemie.“* (Sammlung naturw.-pädagog. Abhandl., Bd. II, H. 1), 62 p., Leipzig, B. G. Teubner, 1905. 1,40 Mk.

Diese Sammlung soll in sich Abhandlungen vereinigen, die dem naturwissenschaftlichen Unterrichte, sei es im allgemeinen oder auch in einem Einzelgebiete, dienen und die, zu kurz, um ein Buch zu füllen, doch so umfangreich sind, dass sie in einer Zeitschrift auf zu viele Nummern zersplittert werden müssten, oder die ihre Verfasser zunächst separat zu haben wünschen. Letzteres scheint bei dem hier vorliegenden Heft 1 des zweiten Bandes der Fall zu sein. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Dissertationsschrift, jedenfalls entspricht die Abhandlung nach Umfang und Bedeutung etwa einer solchen.

Der Verf. hat sein Thema nach folgender Disposition behandelt.

Einleitung: Feststellung des Zieles im chemischen Unterricht.

Erster Teil: Die Bedeutung des Experimentes für die Erreichung des Zieles im chemischen Unterricht.

Kap. I: Die Bedeutung des Experimentes für die Erreichung des besonderen Zieles (Aneignung von chemischen Kenntnissen) im chemischen Unterricht.

Kap. II: Die Bedeutung des Experimentes für die Erreichung des allgemeineren Zieles (Aneignung einer formalen Bildung) im chemischen Unterricht.

Zweiter Teil: Die Bedeutung des Experimentes für die Methode im chemischen Unterricht.

Kap. III: Der Einfluss des Experimentes auf den allgemeinen Charakter der Methode im chemischen Unterricht.

Kap. IV: Der Einfluss des Experimentes auf den besonderen Verlauf der Methode im chemischen Unterricht.

Schlussbetrachtung.

Literaturverzeichnis.

Das Literaturverzeichnis ist nicht sehr umfangreich, neben einigen Werken Arendts und Ostwalds führt es noch 18 Werke bezw. Abhandlungen vierzehn weiterer Autoren an. Rudolphi.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 1. Oktober 1905. No. 19.

Physik.

1252. Stark, J. — „*Gesetz und Konstanten der radioaktiven Umwandlung.*“ Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron., Bd. I, p. 1—11, 1904.

Der Verf. geht von den Vorstellungen aus, dass die Energieabgabe durch radioaktive Substanzen, sei es in Form von elektrischen Strahlen, sei es in Form von Wärme, die Folge einer materiellen Umlagerung sei, die sich an den Teilen chemischer Atome vollziehe, und gibt in vorliegender Abhandlung einige diese Umwandlung betreffende theoretische Gesichtspunkte. Die Teile eines chemischen Atoms einer Art mögen auseinandertreten und zu einem oder mehreren Atomen anderer Art zusammentreten, so kann die Zahl chemischer Atome jener Art, die in der Zeiteinheit eine Umwandlung erfahren, die Wandlungsstärke genannt werden. Dieselbe wäre nach Rutherford und Soddy nicht abhängig von der Konzentration, sondern einfach proportional der Gesamtzahl n der wandlungsfähigen Atome; es wäre also

$$\frac{dn}{dt} = - n \cdot \lambda,$$

wo der Proportionalitätsfaktor λ die Wandlungskonstante heisse. Weiterhin könnte die Wandlungsstärke $\frac{dn}{dt}$ aus der Beobachtung der Grösse des unter konstanten äusseren Bedingungen gemessenen Sättigungsstromes, die vom Verf. als Aktivität J bezeichnet wird, erhalten werden, da die Proportionalität

$$J = - i \frac{dn}{dt}$$

bestehen muss, wo i eine Konstante. Daraus ergibt sich

$$J = i \lambda N \cdot e^{-\lambda t}$$

(N die zu Anfang der Beobachtung vorhandene Zahl wandlungsfähiger Atome) als Gesetz der Abnahme der Aktivität des Präparats mit der Zeit, vorausgesetzt, dass die neu entstehenden Produkte entweder nicht selbst weiter verwandelbar wären oder sofort nach ihrer Entstehung aus dem Präparat beseitigt würden. Ist diese Voraussetzung dagegen nicht erfüllt, bestände also „mehrfache Aktivität“, so wäre die Abhängigkeit der Aktivität von der Zeit etwas komplizierter.

Die Wandlungskonstante, welche die Geschwindigkeit der radioaktiven Umwandlung darstellt, würde die Stabilität der chemischen Elemente messen; sie wäre verschwindend klein für alle Elemente mit nahe unmerklicher Aktivität, etwas grösser, aber doch noch sehr klein für die bekannten aktiven Elemente Radium, Tor usw., bedeutend grösser für die rasch sich verwandelnden „Elemente“ wie die Emanation und Induktion. Die Methoden zu ihrer Bestimmung werden vom Verf. kritisch besprochen.

A. Becker.

1253. Giesel, F. — „*Über die Thoraktivität des Monazits.*“ Chem. Ber., 38, p. 2334—2339, 1905.

Die Arbeiten der verschiedensten Autoren deuten darauf hin, dass Thor selbst nicht der Erzeuger der nach ihm benannten Emanation zu sein

scheint, dass die Aktivität des Handelsthors von spurenhaften Verunreinigungen einer fremden Substanz herrühre.

Hierauf deuten auch Versuche des Verfs. mit Monazit-cerlaugen, aus denen Thor bereits entfernt war. Eine Baryumsulfatfällung wies die doppelte Aktivität wie Thoroxalat auf und zeigte die gleiche Abklingungskonstante der Induktion wie reines Thor.

Durch Zerlegung der Baryumsulfatlösung in verschiedene Fraktionen wurde die Aktivität in einzelnen Fraktionen angereichert, bis die Aktivität einen Maximalwert erreichte, der etwa das 10fache der Aktivität des Thors betrug. Eine stärkere Aktivität konnte durch weitere Zerlegung nicht erreicht werden.

Es erscheint also nach den Versuchen des Verf. wahrscheinlich, dass reines Thor nicht aktiv ist. R. Kremann.

1254. Elster, J. und **Geitel,** H. — „*Weitere Untersuchungen über die Radioaktivität von Quellsedimenten.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 67—70, 1905.

Die Verff. geben hier ihre an Sedimenten von Nauheim und Baden-Baden angestellten Versuche bekannt, über die kürzlich nach einer ähnlichen Veröffentlichung an anderer Stelle (Nr. 1179) schon berichtet wurde.

A. Becker.

1255. Dadourian, H. M. — „*Die Radioaktivität der Bodenluft.*" Physik. ZS., 6, p. 98—101, 1905.

Von Bumstead ist kürzlich gezeigt worden, dass sich die erregte Aktivität, die man erhält, wenn man einen negativ geladenen Draht der freien Luft aussetzt, wohl aus der Annahme erklären lässt, dass in der Luft sowohl Radium- als Thoremanation vorhanden sind. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, festzustellen, ob dies auch der Fall ist für die direkt aus der Bodenluft erhaltene induzierte Aktivität. In ein tiefes in die Erde gegrabenes kreisrundes Loch brachte der Verf. einen hölzernen Rahmen, auf dem ein etwa 50 m langer blanker Kupferdraht derart aufgewickelt war, dass das Ganze einen Zylinder bildete, der überall nah an die Wandung des Loches kam, so dass während eines mehrstündigen negativen Ladens desselben ein starkes elektrisches Feld zwischen Erde und Draht hergestellt werden konnte.

Das Loch war oben möglichst dicht verschlossen und wurde mit Hilfe einer Saugpumpe beständig ausgepumpt, damit möglichst viel direkt Bodenluft mit dem geladenen Draht in Berührung kam.

Wurde der Draht nach einigen Stunden in einen Zylinderkondensator gebracht, der mit dem Elektrometer und einer gewissen Potentialdifferenz in Verbindung stand, so ergab das beobachtete allmähliche Abklingen der induzierten Aktivität ein Mittel zur Untersuchung der Natur derselben. Gleichzeitig in ähnlicher Weise mit Radium- und Thoremanation angestellte Versuche liessen erkennen, dass in der Tat beide im Erdboden enthalten sein müssen, indem die für Bodenluft erhaltene Abklingungskurve sehr nahe — allerdings nicht ganz — mit der für Radium erhaltenen übereinstimmte, wenn die für Thor erhaltene nach entsprechender Reduktion von ihr in Abzug gebracht wurde. A. Becker.

1256. Campbell, N. R. — „*Radioactivity and Chemical Change.*" Phil. Mag. (6), 9, p. 545—549, 1905.

If the surface or a metal is cleaned with sandpaper, no change in the intensity of the rays emitted is produced, but if an acid solvent is employed to clean it, there is an increase in the ionization.

This, and other observations suggested that chemical action might be attended by the emission of ionizing rays (cf. Le Bon, Revue Scientifique, Nov. 1902). Those chemical actions which give out considerable quantities of heat were attended by the largest ionizing effect, and it was found that a metal plate heated to 80° C. caused a greater increase in the leak than the most violent chemical action; while melting ice or an action attended by absorption of heat caused a marked decrease of the leak.

The following actions, attended by no considerable heat change, have no perceptible influence on the leak:

zinc on cupric sulphate,
oxidation of ferrous sulphate in air,
ferrous sulphate on permanganate,
barium chloride and sodium sulphate,
ammonia and cupric sulphate,
sodium chloride dissolving in water.

The following actions, attended by considerable heat changes, gave effects similar to, but less intense than, those observed when a metal plate was heated by a bunsen-burner:

the solution in water of calcium chloride,
phosphorus pentoxide,
sulphuric acid,
ammonium thiocyanate,
sodium thiosulphate,
potassium hydroxide and sulphuric acid,
sodium hydroxide and hydrochloric acid;

the action of water on calcium oxide, and on plaster of Paris.

The author draws the following conclusions from his experiments:

1. Chemical actions which evolve no heat, cause no increase in the leak.
2. Chemical actions which evolve heat sometimes cause an increase and sometimes a decrease; the sign of the change is the same as that of the change due to heat.
3. Chemical actions which evolve gases cause an increase, but this is more readily explained by the ionization of the gases than by a process of ray-emission.
4. The increase in the spontaneous leak, the observation of which has led some investigators to suggest a connexion between chemical change and radioactivity, is due to the heating of the walls of the vessel; the nature of the relation between the heating and the increased leak requires further elucidation.

W. W. Taylor.

257. **Wood,** A. — *„Spontaneous Ionization of Air in Closed Vessels and its Causes.“* Phil. Mag. (6), 9, p. 550—576, 1905.

The „spontaneous“ ionization of a gas, at first thought to be an intrinsic property of the gas, is now generally supposed to be due to the action of a penetrating radiation constantly passing through the atmosphere in all directions.

The conclusion reached in this investigation was that the natural ionization of the gas in a vessel had at least a threefold origin, part of it being due to a penetrating radiation from without, part to a secondary radiation from the walls of the vessel excited by the former, and part to

an intrinsic radiation from the walls completely independent of the external radiation.

The ionization of the gas varies with the material of the containing vessel, and the order found by the author agrees generally with that observed by others; from which he concludes that the presence of radioactive impurities may cause the differences observed for different samples of the same metal, but that each metal gives out a specific intrinsic radiation, which varies much from one metal to another.

Seach for any traces of emanation from the metals were unsuccessful. If a current of air was passed over heated tin, something was carried with it which was capable of increasing the ionization in a closed vessel, but it the gas from the tin was drawn through a tube to which a strong electric field was applied, the ionization in the vessel was unaffected. The immediate cause of the increased ionization was probably free ions, but these may have been formed by an emanation. Other indirect evidence of the existence of an emanation is given. Thus, when a lead vessel which had been in use was cleaned with nitric acid, the natural leak was distinctly increased; if the surface of the lead was then scraped, the leak resumed its normal value. This could be repeated again and again, the increase varied very much from 30 per cent to 300 per cent. The acids were not radioactive.

It is suggested that, as Beilby has shown that polishing a metal produces a film over the surface filling up the interstices between the crystals of the metal, which is removed by acids, this film hinders the escape of emanation from the metal, and so reduces the leak in the vessel. The acids, by dissolving off the film, allow the emanation to have free access to the air of the vessel. W. W. Taylor.

1258. Kester, F. E. — *„Der Joule-Thomson-Effekt in Kohlensäure."* Physik. ZS., 6, p. 44—50, 1905.

Da die früheren experimentellen Untersuchungen über die von expandierender Kohlensäure verrichtete Arbeit noch nicht genügend waren, eine einwandsfreie Form für die charakteristische Gleichung dieses Gases zu geben, so hat der Verf. erneut derartige Beobachtungen unternommen, ohne allerdings selbst jenes Endziel zu erreichen. Die Versuche erstreckten sich auf Drucke von 5 bis 39 Atm. bei Zimmertemperatur und wurden unter Benutzung von nahezu völlig reiner Kohlensäure in der Weise ausgeführt, dass das Gas bei Beachtung einer Reihe von Vorsichtsmassregeln von einem konstanten Anfangsdruck durch einen porösen Wattepfropf hindurch auf einen niedrigeren Enddruck gebracht und die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Zuständen mit Thermoelementen exakt gemessen wurde. Darnach zeigte sich die auf 1 Atm. Druckunterschied kommende Abkühlung bei der Mitteltemperatur von 22° in geringem Betrag von der Höhe des Anfangsdrucks annähernd nach der empirischen Gleichung

$$\frac{\delta\vartheta}{\delta p} = 1{,}187^{0} + 0{,}0015\ p$$

abhängig. A. Becker.

1259. Braun, Ferdinand. — *„Einige Beobachtungen, die sich auf künstliche Doppelbrechung beziehen."* Ann. d. Phys. (4), Bd. **16**, **p.** 278 bis 281, 1905.

Der Verf. hat bei Versuchen, elektrische Doppelbrechung geschichteter Dielektrika nachzuweisen, einige Beobachtungen gemacht. Ein Bündel

Glasfäden zeigt Doppelbrechung; umgibt man es mit Zedernholzöl, so verschwindet der grösste Teil der scheinbaren Doppelbrechung, in Methylenjodid kommt sie wieder zum Vorschein. Geschichtete dünne Häute von Kollodium oder Gelatine zeigen das Bild eines optisch zweiachsigen Kristalls.

W. Kösters.

1260. Elmén, Gustaf W. — *„Über elektrische Doppelbrechung in Schwefelkohlenstoff bei niedrigem Potential."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 16, p. 350 bis 359, 1905.

Der Verf. hat die von Kerr angegebene Beziehung

$$\delta = \pm \frac{B P^2 \cdot l}{a^2}$$

zwischen der Phasendifferenz bei der elektrischen Doppelbrechung, der elektrooptischen Konstanten B, der Länge l und Entfernung a der Elektroden und der Potentialdifferenz P nachgeprüft. Er benutzt im Gegensatz zu früheren Forschern niedrige Potentiale, misst aber die Phasendifferenz relativ genau mit einem elliptischen Halbschattenpolarisationssystem.

Die Untersuchung ergibt, dass die Kurve, welche B in Abhängigkeit von $\frac{P}{a}$ darstellt, bei höherem $\frac{P}{a}$ parallel der Abszissenachse verläuft, bei $200 \frac{\text{Volt}}{\text{mm}}$ jedoch umbiegt und sich der Ordinatenachse asymptotisch zu nähern scheint.

W. Kösters.

1261. Lenkewitz, Max. — *„Untersuchungen über Kapillarität."* Inauguraldissertation Münster i. W., 1904, 49 S.

Im ersten Teil der Arbeit wird die „natürliche", d. h. ohne Kompensation der Polarisation auftretende Oberflächenspannung an der Grenze von Quecksilber und verschiedenen Flüssigkeiten durch Ausmessen von Quecksilbertropfen bestimmt, und zwar in Berührung mit Wasser, Alkohol und Wasseralkoholgemischen, ferner wässerigen Lösungen von einigen Salzen, Säuren und Basen.

Ergebnisse:

1. Die natürliche Oberflächenspannung an der Grenze von Quecksilber und neutralen Lösungen weicht wenig von der zwischen Quecksilber und Wasser ab und ist nur in geringem Grade von der Konzentration abhängig.
2. Die natürliche Oberflächenspannung zwischen Quecksilber und Lösungen von Säuren und sauer reagierenden Salzen nimmt infolge zunehmender Potentialunterschiede (z. T. stark) mit wachsender Konzentration ab.
3. Die natürliche Oberflächenspannung von Quecksilber gegen Natronlauge steigt mit zunehmender Konzentration und nähert sich der maximalen Oberflächenspannung zwischen Quecksilber und Wasser.
4. Die natürliche Oberflächenspannung an der Grenze von Quecksilber und verschiedenen Wasseralkoholgemischen besitzt ein Minimum, das ungefähr dem Minimum der Fluidität solcher Gemische entspricht.

Im zweiten Teil wird nachgewiesen, dass die Steighöhenmethode zuverlässige und von dem Radius der Kapillaren unabhängige Werte der Kapillarkonstanten von Lösungen liefert, im Gegensatz zu einer Behauptung von Mathieu, die dieser inzwischen auch wieder zurückgezogen hat.

Heydweiller.

1262. Hecht, H. — *„F. E. Neumanns Methode zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leitender Körper in Kugel- und Würfelform und ihre Durchführung an Marmor, Glas, Sandstein, Gips sowie an Serpentin, Basalt, Schwefel, Steinkohle."* Königsberger Diss.. Ann. d. Phys. (4), Bd. 14, p. 1008—1030, 1904.

Die innere und äussere Wärmeleitung schlecht leitender Materialien wird nach Neumanns Vorgang aus dem Verlauf der Abkühlung und Erwärmung regelmässig gestalteter Körper (Kugeln) gemessen, in denen die Temperatur an 2 Punkten im Innern mit Thermoelementen gemessen wird. Unregelmässige Konvektion, die sich als erhebliche Fehlerquelle erwies, wurde durch Erwärmen und Abkühlen in einem kupfernen Hohlraum im Vakuum beseitigt. Die Resultate sind nach Angaben des Verfs. auf 3 % genau und stimmen teilweise mit den Beobachtungen Neumanns gut überein. W. Kösters.

1263. Adeney, W. E. — *„Unrecognized Factors in the Transmission of Gases through Water."* Phil. Mag. (6), 9, p. 360—369, 1905.

If a gas be placed above water, the phenomenon of diffusion is disturbed by downward streaming effects through the liquid. Hüfner explains these as caused by the water becoming denser, as it dissolves the gas, and thus sinking to the bottom.

The author has investigated this streaming effect.

Glass tubes about 2 metres long were nearly filled with either sea-water or distilled water, and were immersed to a depth of over 1 metre in a large water jacket through which circulated a constant stream of water at a slightly lower temperature than that of the room

In this way downward convection currents were avoided. Currents of air were drawn through the upper layers of the liquid in the tubes: in some cases the surfaces of the water were agitated by mechanical glass stirrers just below the surface.

Layers of the water were drawn from different depths below the surface; the gases were extracted by boiling with a little sulphuric acid in vacuo and were analysed.

There is a marked difference in rate of transmission in sea-water and distilled water; being much greater in the former. In each case, the surface layers, even after 28 days' exposure to the air, were not saturated with nitrogen.

That the streaming is a gravitational effect was conclusively shown by an experiment with a U-shaped tube, one limb of which was closed. After exposure of the open limb to air, a sample from the bottom of the open limb contained much nitrogen, while a sample from the similar part of the closed limb contained practically no nitrogen.

When two tubes were connected in series, the columns of sea-water which first received the air-current were found to have dissolved more nitrogen than the second columns. When the current of air is sufficiently washed during its passage through the surface layer of the first column, it may be passed through the surface layers of other columns of sea-water, and no streaming effect occurs, although the layer of water through which the air is bubbled soon becomes saturated with nitrogen.

With distilled water the downward aeration is not so rapid as with sea-water, and the cause of the streaming was not concentrated in the first tube, but equally affected the three tubes.

The author suggests, tentatively, that the streaming is possibly caused by minute dust particles, or by other centres of condensation possibly of an electrical nature, carried by the air-current, and taken up by the water along with the gaseous constituents of the air.

The difference between the sea-water and distilled water may be explained by assuming that the sea-water, from the salts which it holds in solution, is able to make more use of the centres of condensation introduced by the air which is passed through it. W. W. Taylor.

Stöchiometrie.

1264. Dixon, H. B. and **Edgar,** E. C. — *„The Atomic Weight of Chlorine: an Attempt to Determine the Equivalent of Chlorine by Direct Burning with Hydrogen.“* Proc. Roy. Soc., 76 A, p. 250—252 (Abstract), 1905.

Hitherto in determining the atomic weight of chlorine, such as in the measurements of Stas and others, very indirect methods have been used in making the comparison between chlorine and hydrogen; the accumulated probable error in the value for chlorine has been estimated at ± 0,0048. The probable error in these direct determinations is only ± 0,002.

The chlorine was prepared by the electrolysis of fused silver chloride, it was condensed and weighed as a liquid and evaporated into a vacuous combustion globe. The hydrogen was prepared by the electrolysis of barium hydrate solution and was absorbed by palladium in a weighed vessel. The palladium on being heated gave off the hydrogen which was ignited by a spark and burnt at a jet in the globe of chlorine, from 11 to 13 litres of each gas being burnt in every experiment. The hydrogen chloride formed was dissolved in water in the globe, kept cool by ice. Special precautions were taken in making the necessary determinations of the unburnt chlorine (by means of potassium iodide) and of the oxygen liberated by the action of water vapour on the chlorine in the flame.

The atomic weight obtained was 35,463 ($O = 16$). Clarke's value is 35.447, Stas' (being revised by J. W. Richards) 35,457, and Richards' and Wells' 35,467. F. S. Spiers.

1265. Becker, W. und **Meyer,** Julius. — *„Das Atomgewicht des Siliziums.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 251—266, 1905.

Nach einer Kritik der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Siliziums werden die theoretischen und praktischen Gründe dargelegt, aus denen das Siliziumtetrachlorid als Ausgangsmaterial gewählt wurde. Das $SiCl_4$ wurde in absolut trockener Luft in mehrere grössere Portionen geteilt. Dann wurde der Dampfdruck dieses schon ziemlich reinen Produktes bestimmt und eine Tensionskurve erhalten, die oberhalb der von Thorpe gefundenen liegt. Um das Siliziumtetrachlorid gänzlich zu reinigen, wurde es mittelst flüssiger Luft in einem besonders konstruierten Apparate ausgefroren. Der Schmelzpunkt liegt bei -89^0. Dieses absolut reine Chlorid wurde nun auf etwas umständliche Weise in kleine gereinigte Glaskügelchen gefüllt, die vor und nach der Füllung gewogen worden waren. Die Kügelchen mit dem reinen Siliziumtetrachlorid wurden dann in einem besonderen Platintiegel in reinem Wasser, das zum Teil gefroren war, zertrümmert. Nach dem Verdampfen und Glühen bis zur Gewichtskonstanz wurde das SiO_2 gewogen. Bei der Reduktion auf den luftleeren Raum wurde das spez. Gewicht des $SiCl_4 = 1{,}52$, das des $SiO_2 = 2{,}1$ gesetzt.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

	$SiCl_4$	SiO_2	% Si	Si
1.	4,16733	1,47597	16,596	28,215
2.	4,69585	1,66304	16,593	28,209
3.	4,91918	1,74204	16,590	28,203
4.	5,37434	1,90349	16,597	28,218
5.	5,93985	2,10364	16,594	28,211
6.	6,73605	2,38570	16,595	28,213
7.	7,16361	2,53606	16,577	28,176
8.	7,82779	2,77242	16,596	28,216
	46,82400	16,58236		

Das arithmetische Mittel nach Clarke ist Si = 28,208. Die Ostwaldsche Methode ergibt aus der Summe des Chlorids und des Dioxyds Si = 28,206. Die Meyersche Methode ergibt Si = 28,207.

Die gute Übereinstimmung der drei Werte deutet auf ein Minimum der Versuchsfehler hin. Es ergibt sich also in bezug auf die Sauerstoffbasis Si = 28,21. Autoreferat (Meyer).

1266. Lebeau, P. — *„Sur quelques propriétés physiques du propane.“* C. R., t. 140, p. 1454—1456, 1905.

Point d'ébullition — 44,5 ° sous 757 mm.
Point de solidification > — 195 °.
Température critique 97,5 °.
Pression critique 45 atm. C. Marie.

1267. Pélabon, H. — *„Sur la fusibilité des mélanges que le sulfure d'antimoine forme avec le sulfure cuivreux et le sulfure mercurique.“* C. R., t. 140, p. 1389—1391, 1905.

La constante cryoscopique trouvée pour le sulfure d'antimoine en y dissolvant du sulfure de plomb ou du sulfure d'argent varie de 797 à 788. Ces deux nombres sont d'accord avec la valeur 790 trouvée par Guinchant et Chrétien (C. R., t. 138, p. 1269). C. Marie.

1268. Henry, Louis. — *„Sur quelques dérivés du nitrile glycolique* $NC—CH_2(OH)$.“ Recueil Trav. Chim. d. Pays-Bas etc., Bd. 24, p. 165 bis 175, 1905.

Der Verf. vergleicht die Siedepunkte der verschiedenen Derivate. Die Siedepunkte des Formiats, Azetats, Propionats und Butyrats steigen regelmässig an, während die spezifischen Gewichte eine Abnahme zeigen. Die Siedepunkte werden mit denen der Äthylester verglichen, und noch einige zyanierte Amine in derselben Weise betrachtet. G. L. Voerman.

1269. Henry, Louis. — *„Sur l'éther amidé* $H_2NCH_2—CH_2(OC_2H_5)$.“ — Recueil Trav. Chim. d. Pays-Bas etc., Bd. 24, p. 176—183, 1905.

Eine Betrachtung über die Flüchtigkeit (Siedepunkte) des amidierten Esters in Vergleich mit übereinstimmenden Körpern, welche andere Atomgruppen enthalten. G. L. Voerman.

1270. Küster, F. W. und **Dahmer**, G. — *„Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an ‚festen Lösungen'. 4. Mitteilung: Das Verdampfen der isomorphen Mischungen von p-Dichlorbenzol mit p-Dibrombenzol."* ZS. f. physik. Ch., Bd. 51, p. 222—242, 1905. Mit 3 Figuren.

Die Dampfdrucke von p-Dichlorbenzol, von p-Dibrombenzol und ihrer isomorphen Gemische wurden dadurch bestimmt, dass grosse Luftquanten, mit den Dämpfen dieser Stoffe gesättigt, über glühenden Kalk geleitet wurden, worauf die Bestimmung der Halogene Aufschluss darüber gab, wie viel von den Stoffen im Liter durchgeleiteter Luft vorhanden gewesen war. Vom p-Dibrombenzol wurde zunächst die Dampfdruckkurve von 19,3 bis 69.1° aufgenommen. Es ergab sich:

	Temperatur t° C.	Mole × 10^7 im Liter	Dampfdruck cm Hg
1.	19,3	7	0,0012
2.	29,1	27	0,0046
3.	39,1	76	0,0129
4.	49,1	181	0,0308
5.	59,1	439	0,0747
6.	69,1	1249	0,215

Die graphische Darstellung ergibt als Druckspannungskurve eines kristallisierten Stoffes eine Kurve, die ganz den Verlauf der Dampfspannungskurven von Flüssigkeiten zeigt. Der bei 49,1° gesättigte Dampf des p-Dichlorbenzols enthält im Liter $3{,}07 \cdot 10^{-4}$ Mole, was einem Drucke von 0,523 cm Hg entspricht. Beim Verdampfen der isomorphen Gemische bei 49,1° ergab sich folgendes:

	Feste Phase Mol-% $C_6H_4Br_2$	Mole im Liter Dampf mal 10^6		Dampfdruck cm Quecksilber		
		$C_6H_4Br_2$ c_{bd}	$C_6H_4Cl_2$ c_{cd}	Gesamtdruck	Partialdruck des $C_6H_4Br_2$	Partialdruck des $C_6H_4Cl_2$
1.	100	18,1	—	0,031	0,031	—
2.	90	20	32	0,088	0,034	0,054
3.	70	20	93	0,192	0,034	0,158
4.	50	17	151	0,286	0,029	0,257
5.	30	12	206	0,371	0,021	0,350
6.	10	6	271	0,471	0,010	0,461
7.	0	—	307	0,523	—	0,523

Aus der isomorphen Mischung verdampft also, wie die graphische Darstellung am bequemsten erkennen lässt, das Dichlorbenzol proportional seiner Konzentration in der festen Phase. Das Dibromid hingegen verdampft eigentümlicherweise aus den Mischungen mit 0 bis 43 Mol-% Dichlorid reichlicher, als das reine Dibromid. Die (bei höherer Temperatur hergestellten) isomorphen Mischungen mit 57 bis 100 Mol-% Dibromid müssen sich demnach bei der Versuchstemperatur entmischen,

was in der Tat auch nachgewiesen werden konnte. Die Löslichkeit derselben isomorphen Gemische in verdünntem Alkohol ergab die nämlichen Verhältnisse, so dass die Gültigkeit des Henryschen Satzes für diese Stoffe erwiesen ist. Während es bisher nicht gelungen ist, übersättigte Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten herzustellen, sind demnach übersättigte Lösungen von Kristallen in Kristallen so beständig, dass sie der näheren Untersuchung zugänglich sind. Autoreferat (F. W. Küster).

1271. Maigret, E. — *„Sur la solubilité des oxydes de calcium et de magnésium dans les dissolutions de chlorure de sodium avec ou sans soude caustique. Application au dosage et à la séparation de ces deux corps."* Bull. Soc. Chim., t. 33, p. 631—634, 1905.

Mémoire purement expérimental. C. Marie.

1272. Bohr, Christian. — *„Absorptionskoeffizienten des Blutes und des Blutplasmas für Gase."* Skand. Arch. f. Physiol., Bd. XVII, p. 104. 1905.

Der Bunsensche Absorptionskoeffizient der CO_2 und des O_2 für Blut und seine Bestandteile lässt sich deshalb schwierig bestimmen, weil hier ausser einer einfachen Lösung des Gases auch eine chemische Bindung stattfindet. Zuntz hat deshalb den Umweg eingeschlagen, den Absorptionskoeffizienten für eine beliebige Gasart direkt zu bestimmen, die mit keinem Stoffe des Blutes irgend eine chemische Verbindung eingeht; hieraus wird dann wieder der Koeffizient für den O_2 berechnet, indem man davon ausgeht, dass die Proportion zwischen dem Absorptionskoeffizienten des Blutes und dem des Wassers für alle Gase konstant ist. Doch darf zu diesem Zwecke nicht, wie es Zuntz getan hat, der Stickstoff verwandt werden, weil dieser nach den Versuchen des Verf. sich nicht indifferent verhält.

Verf. hat für das Serum den O_2, für das Gesamtblut den H_2 als indifferentes Gas verwandt. Von der direkten Bestimmung der Absorption dieser Gase ausgehend, kann man mit hinlänglicher Annäherung die Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Gase für das Serum auf 97,7 %, für das Blut auf 92 % der bei derselben Temperatur für Wasser gefundenen Werte ansetzen. Die Absorptionskoeffizienten für Wasser, Plasma, Blut und Blutkörperchen, bei 15° und 38°, die Verf. auf diesem Wege berechnete, stellt er in folgender Tabelle zusammen:

	Sauerstoff		Stickstoff		Kohlensäure	
	15°	38°	15°	38°	15°	38°
Wasser	0,0342	0,0237	0,0179	0,0122	1,019	0,555
Plasma	0,033	0,023	0,017	0,012	0,994	0,541
Blut	0,031	0,022	0,016	0,011	0,937	0,511
Blutkörperchen . .	0,028	0,019	0,014	0,0098	0,825	0,450

(Physiol. Inst. d. Univ., Kopenhagen.) H. Aron.

1273. Berthelot, M. — *„Sur la perméabilité des tubes de silice fondue."* C. R., t. 140, p. 1159—1162, 1905.

L'hydrogène diffuse d'une manière appréciable à 1300° — HCl ne diffuse qu'au dessus de 1400° — de même pour CO_2 et N.

L'auteur a déterminé aussi l'augmentation permanente de volume que subit un tube de silice contenant de l'air — et chauffé à 1400 °.

C. Marie.

1274. **Belloc**, G. — „*Osmose au travers des tubes en silice.*" C. R., t. 140, p. 1253—1254, 1905.

Dès 600 ° l'osmose de l'oxygène commence. L'auteur confirme en outre les résultats de M. Berthelot (C. R., t. 140, p. 1159, 1905).

C. Marie.

1275. **Berthelot**, M. — „*Perméabilité des vases de verre.*" C. R., t. 140, p. 1286—1292, 1905.

L'hydrogène, l'oxygène, l'oxyde de carbone passent un peu vers 650° à travers le verre blanc. Pour les tubes en verre d'Jena la température doit être un peu plus élevée (725—750 °). L'auteur attire l'attention sur ces phénomènes qui peuvent intervenir chaque fois que les tubes employés sont portés à la température de ramoblissement (thermomètre à gaz, analyses organiques etc.).

C. Marie.

1276. **Bruni**, G. und **Mannuelli**, A. — „*Sull esistenza di ioni e di molecole idrate in soluzione.*" (Über die Existenz von Ionen und wasserhaltigen Molekülen in Lösung.) Gazz. chim. ital., Bd. XXXV (I), p. 448—461, 1905.

Die Untersuchung kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen der wasserfreien Chloride des Mangans, Kobalts und Kupfers in Urethan ergab im Gegensatz zu Castoro (Gazz. chim. ital., XXVIII [II], 317, 1898) normale Molekulargewichte, während sich bei den wasserhaltigen Chloriden $MnCl_2$ $4H_2O$, $CoCl_2$ $6H_2O$, $NiCl_2$ $6H_2O$ und $SnCl_2$ $2H_2O$ zeigte, dass ein Teil des Kristallwassers in direkter Bindung vorhanden ist. Versuche mit Acetamid ergaben, dass diese Verbindung ein vorzügliches Ionisationsmittel ist, wie nach seiner hohen Dielektrizitätskonstante zu erwarten war. Die Konstante der molekularen Gefrierpunktserniedrigung ist $K = 36{,}3$. KJ war in Acetamid vollkommen dissoziiert, auch die obigen Chloride von Mangan, Kobalt und Kupfer zeigten sich stark dissoziiert. Das Wasser der hydratisierten Salze wird, wie aus den Messungen in Acetamid hervorgeht, vollkommen abgespalten. Diese Tatsache beruht vielleicht auf der Bildung von Komplexverbindungen des Acetamids mit den Chloriden obiger Elemente, wie sie im festen Zustand von André (Compt. rend. 102, 115) beschrieben worden sind.

(Bologna, Laboratorio di Chimica generale.) H. Grossmann.

1277. **Klages**, A. und **Sautter**, R. — „*Über optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther.*" Chem. Ber., 38, p. 2312—2315, 1905.

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen der Verf. über die Eigenschaften des optisch aktiven Hexylbenzols (cf. Bd. I, Ref. No. 685), fanden die Verff. bei der Ausdehnung ihrer Versuche über optisch-aktive Phenoläther, dass die Aufhebung einer Doppelbindung einen eminenten Einfluss ausübt auf das Drehungsvermögen und gesättigte aktive Phenoläther geringe Neigung zur Razemisierung zeigen.

R. Kremann.

1278. **Haller**, A. et **Desfontaines**, M. — „*Exaltation du pouvoir rotatoire de molécules aliphatiques en passant à l'état de composés cycliques.*" C. R., t. 140, p. 1205—1208, 1905.

Les auteurs généralisent une observation antérieure faite sur l'éther β-méthyladipique (C. R., t. 136, p. 1613); ils l'etendent aux éthers méthyladipiques, et aux éthers cycliques correspondants, δ-méthyl-β-cyclopentanone carboniques.

Les résultats obtenus sont les suivants:

Éthers β-méthyladipiques

	Points d'ébullitions	Densités	α_D	$[\alpha]_D$
Éther méthylique	126 (sous 16 mm)	1,008 à 18°	+ 3,50°	+ 3,49°
„ éthylique	138 („ 15 „)	1,04 à 18°	+ 2,30°	+ 2,24°
„ propylique	166—167 („ 16 „)	0,964 à 10°	+ 2,6°	+ 2,10°
„ isobutylique	178—180 („ 20 „)	0,947 à 18°	+ 2,4°	+ 2,9°

Éthers δ-méthyl, β-cyclopentanone carboniques

	Point d'ébullition	Densités	α_D	$[\alpha]_D$
Éther méthylique	110 (sous 16 mm)	1,07 à 15°	+97,20°	+91,7°
„ éthylique	118 („ 18 „)	1,05 „	+82,10°	+78,24°
„ propylique	123—124 („ 15 „)	1,029 „	+66,38°	+64,45°
„ isobutylique	145 („ 25 „)	0,956 „	+63,15°	+66,9°

On voit combien l'augmentation est considérable.

Les auteurs ont comparé également un certain nombre d'éthers δ-methyl-α-alcoyl-β-pentaninecarboniques et α-alcoyl-γ-méthyladipiques et donnent deux différentes constantes et pouvoirs rotatoires. C. Marie.

1279. Frankland, P. F. and **Done,** E. — „*The Resolution of Inactive Glyceric Acid by Fermentation and by Brucine.*" Trans. Chem. Soc., 87, p. 618—625, 1905.

This reinvestigation of the optical activity of the salts of the glyceric acids has been rendered necessary by the appearance of a paper on the subject by Neuberg and Silbermann (Ber. d. deutsch. chem. Ges., 37, p. 339, 1904). In this the authors claim to have obtained, by the action of lime on d-glucuronic acid, a glyceric acid of which the anhydrous barium salt in aqueous solution gives

$$[\alpha]_D + 17{,}1^\circ,$$

whilst by the resolution of inactive glyceric acid with brucine the enantiomorphous barium salt, with rotation

$$[\alpha]_D - 17{,}4^\circ$$

was obtained.

P. Frankland and Appleyard had previously given (Trans. Chem. Soc., 63, p. 299, 1893)

$$[\alpha]_D^{12^\circ} - 10{,}01^\circ$$

as the rotation of the barium salt of the active glyceric acid obtained by the fermentation of inactive calcium glycerate with Bacillus ethaceticus (P. Frankland and Frew, Trans. Chem. Soc., 59, pp. 81 and 96, 1891).

In the present paper results are detailed which entirely confirm the value originally given by Frankland and Appleyard, with the exception that fractionally higher rotations are now obtained owing to the greater purity of the substances examined.

The barium salt of d-glyceric acid prepared in four different ways, showed in aqueous solution the following rotations:

1. From active calcium glycerate (obtained by fermentation with Bacillus ethaceticus),
   $[\alpha]_D^{20^\circ} = -10{,}78^\circ$ and $-10{,}93^\circ$.
2. From active calcium glycerate (from the fermentation process) after attempting to effect further resolution by means of brucine,
   $[\alpha]_D^{20^\circ} = -10{,}68^\circ$ and $-10{,}69^\circ$.
3. From inactive glyceric acid (Kahlbaum) by resolution with brucine,
   $[\alpha]_D^{20^\circ} = -10{,}97^\circ$.
4. From inactive calcium glycerate (Kahlbaum) by resolution with brucine, $[\alpha]_D^{20^\circ} = -10{,}67^\circ$.

The above values refer to the anhydrous salt in each case.

Neuberg and Silbermann have since pointed out that their discrepant results were due to the use of a faulty polarimeter, and give a new value for the barium salt of l-glyceric acid,

$$[\alpha]_D + 9{,}9^\circ.$$

(ZS. f. physiol. Chem., 44, p. 146, 1905.)

The „uncertainty of the biological methods of preparing optically active compounds" spoken of by Neuberg and Silbermann receives, therefore, no support from their experiments. E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

1280. **Hüttner,** K. und **Tammann,** G. — *„Über die Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte einiger Salze."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 215—227, 1905.

Durch Aufnahme der Abkühlungskurven von Salzen erhält man nicht nur die Schmelzpunkte und die (häufig auftretenden) Umwandlungspunkte, sondern auch bei demselben Salz das Verhältnis der Schmelz- zur Umwandlungswärme und ev. bei verschiedenen Salzen Näherungswerte für die Schmelzwärmen.

Bei Schmelz- und Umwandlungstemperaturen bleibt die Temperatur eine Zeitlang konstant, woraus folgt, dass bei Abkühlung die Kristallisationen und Umwandlungen mit Geschwindigkeiten stattfinden, die nur vom Wärmefluss $\left(\frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Zeit}}\right)$ abhängen.

Die Menge des sich umwandelnden Stoffes hängt ausser vom Wärmefluss noch von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit und von der Verteilung der Kristalle in der Schmelze ab. Die Wirkungen dieser zwei Faktoren werden diskutiert.

Für die Schmelz- oder Umwandlungswärme (r oder u) lassen sich die Gleichungen aufstellen

$$r = c \cdot ad \cdot \frac{dT}{dZ} \qquad u = c\, a_1 d_1 \cdot \frac{dT_1}{dZ_1};$$

hier ist c ein Proportionalitätsfaktor, ad od. $a_1 d_1$ die (ideale, durch Konstruktion bestimmbare) Kristallisations- und Umwandlungsdauer, $\frac{dT}{dZ}\left(\frac{dT_1}{dZ_1}\right)$ die Ab-

kühlungsgeschwindigkeit. Aus diesen Gleichungen folgt

$$r : u = ad \cdot \frac{dT}{dZ} : a_1 d_1 \cdot \frac{dT_1}{dZ_1}.$$

Die Grössen der rechten Seite lassen sich alle den Abkühlungskurven entnehmen, so dass r : u sich berechnen lässt. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte.

Salz	Temperatur des Schmelzpunktes	Temperatur des Umwandlungspunktes	Quotient $\frac{r}{u}$
$LiSO_4$	859°	575°	0.20
Na_2SO_4	897	235	0.58
K_2SO_4	1074	587	3,5
Rb_2SO_4	1074	657	22,0
Cs_2SO_4	1019	—	—
Li_2CO_3	735	—	—
Na_2CO_3	853	450	22,0
K_2CO_3	894	410	19,0
Na_2MoO_4	692	600 u. 400	3,0 u. 0,9
K_2MoO_4	926	?	?
Na_2WO_4	690	570	0.76
K_2WO_4	926	?	?

Gewöhnlich ist $\frac{r}{u} > 1$; es kommen aber auch, wie die Tabelle zeigt, andere Fälle vor. Ähnlich wie für $\frac{r}{u}$ lassen sich auch für die Schmelzwärmen verschiedener Salze (unter gleichen Abkühlungsbedingungen) Verhältniszahlen ableiten.

Zur Aufnahme der Abkühlungskurven der oben verzeichneten Salze wurden ca. 30 g Salz benutzt. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodiumelement bestimmt, das an die Skala des Luftthermometers angeschlossen wurde. Ausser den bereits angegebenen Schmelzpunkten sind noch die folgenden bestimmt worden:

Salz:	LiCl	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr	KJ	RbCl
Smp.:	605°	810°	748°	664°	778°	740°	680°	712°

Ein Vergleich der hier gefundenen Schmelzpunkte mit den Angaben der älteren Literatur zeigt wenig Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden bestimmten Werte. Die Ursachen dieser Mängel werden in der Besprechung der Ergebnisse erörtert. Koppel.

1281. Koppel, J. — „*Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse analoger Doppelsalze.*" (Nach Versuchen von H. Wetzel, A. Gumperz und J. Koppel.) ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 385—436, 1905.

Der Einfluss von Druck, Temperatur und Konzentration auf die Bildung von Doppelsalzen ist in den letzten Jahren sehr eingehend untersucht worden, so dass man jetzt in der Lage ist, dem rein chemischen Problem der Doppelsalzbildung näher zu treten, indem man sich vom Einfluss der äusseren Faktoren gänzlich frei macht.

Die Frage, die zu beantworten war, lautet: „Welche messbaren Eigenschaften der Einzelsalze sind für die Bildung eines Doppelsalzes massgebend und wie sind die Eigenschaften des letzteren von denen der ersteren abhängig.“ Um eine Antwort zu finden, ist die vergleichende Untersuchung analoger Doppelsalze erforderlich, d. h. solcher Doppelsalze, die alle eine Komponente gemeinsam haben und deren zweite Komponente einer Reihe chemisch ähnlicher Salze angehört. Der Vergleich sollte sich hauptsächlich auf Existenzgebiete und Löslichkeiten erstrecken, da deren Ermittelung die Einflüsse der äusseren Faktoren kennen lehrte, die ja notwendigerweise berücksichtigt werden mussten.

Als Versuchsmaterial erwiesen sich geeignet die Natriumsulfatdoppelsalze der Vitriole, deren Bildungstemperatur alle innerhalb experimentell leicht erreichbarer Grenzen liegen.

Von diesen ist das Magnesium-Natriumsulfat bereits früher von Bakhuis-Roozeboom, das Kupfernatriumsulfat von Koppel untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit sind die Bestimmungen der vollständig heterogenen Gleichgewichte der folgenden Salze vom tiefsten kryohydratischen Punkt bis 40° mitgeteilt:

$$NiNa_2(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O,\quad CoNa_2(SO_4)\,4\,H_2O,\quad FeNa_2(SO_4)_2\,4\,H_2O,$$
$$ZnNa_2(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O,\quad CdNa_2(SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O.$$

Es wurde in allen Fällen bestimmt unterhalb der Bildungstemperatur die Löslichkeitslinie des Komponentengemisches, oberhalb der Bildungstemperatur die Löslichkeitskurven der Systeme:

$$\text{Doppelsalz} + R''SO_4 \text{ und Doppelsalz} + Na_2SO_4 \cdot x\,H_2O.$$

Bezüglich der Löslichkeitstabellen und der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse muss auf das Original verwiesen werden. Von den allgemeinen Ergebnissen des Vergleiches der Doppelsalze sei folgendes erwähnt. Die Natriumsulfatdoppelsalze der Vitriole haben einen Maximalwassergehalt von 4 H_2O, wenn die stabilen Vitriole einen Maximalwassergehalt von 7 H_2O haben, wo dies nicht der Fall ist (Cu, Cd), haben die Doppelsalze nur 2 H_2O in maximo.

Der Verlauf der Löslichkeitslinien ist bei allen Systemen sehr gleichförmig; so z. B. ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeitslinien des reinen Doppelsalzes meist sehr klein. Im allgemeinen wird durch Zusatz des Vitriols die Löslichkeit des Natriumsulfates erhöht, während die Löslichkeit des Vitriols durch Natriumsulfatzusatz erniedrigt wird.

Setzt man voraus, dass in den Lösungen, die beide Komponenten enthalten, bei allen Temperaturen — auch ausserhalb des Existenzgebietes des Doppelsalzes — Doppelsalzmole vorhanden sind, so kann man mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes allerdings nur unter sehr vereinfachenden Voraussetzungen, qualitativ ableiten, nach welcher Richtung sich das Existenzgebiet ändern muss, wenn man in einem Doppelsalz nacheinander die eine Komponente durch chemisch ähnliche Verbindungen ersetzt. „Bestimmend für die Lage der Bildungstemperatur ist ausser der Zerfallskonstanten die Löslichkeit der Komponenten und des Doppelsalzes selbst und zwar liegt allgemein bei analogen Salzen, deren Existenzgebiet bei steigender Temperatur erreicht wird, die Bildungstemperatur um so tiefer, je kleiner die Zerfallskonstante, und die Doppelsalzlöslichkeit, je grösser die Löslichkeit der Komponenten ist.“ Die Zerfallskonstante eines Doppelsalzes muss in Zusammenhang stehen mit den Potentialen der darin enthaltenen Metalle und wenn in verschiedenen Doppelsalzen die eine Komponente dieselbe ist, so muss auch ein Zusammenhang zwischen Potential der nicht

gemeinschaftlichen Komponente und Zerfallskonstante bestehen. Hierauf deutet die tatsächlich vorhandene Parallelität zwischen abs. Potential des Schwermetalles und Löslichkeit der hier untersuchten Natriumsulfatdoppelsalze hin. Die Löslichkeit der Doppelsalze sinkt mit zunehmender Negativität des Metalles.

Der in der angeführten Regel ausgesprochene Zusammenhang zwischen Bildungstemperatur und Löslichkeit der Komponenten zeigt sich aus der folgenden Tabelle:

Formel des Salzes $M^{\cdot\cdot}SO_4 \cdot x\,H_2O$	Löslichkeit in Molen von $M^{\cdot\cdot}SO_4 \cdot x\,H_2O$ bei der Bildungstemp. von $M^{\cdot\cdot}SO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot x\,H_2O$	Bildungstemperatur von $M^{\cdot\cdot}Na_2(SO_4)_2 \cdot x\,H_2O$
$CdSO_4 \cdot 7\,H_2O$ . . .	7,0 (labil)	— 14,8°
$CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$ . . .	6,6	
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ . . .	5,6	+ 20,6
$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ . . .	5,5	+ 8,7
$NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ . . .	4,1	+ 16,5
$CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ . . .	4,0	+ 17,5
$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ . . .	3,0	+ 18,5
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ . . .	2,6	+ 16,7

Die Ausnahmestellung des Magnesium- und Kupferdoppelsalzes wird durch die abweichende Löslichkeit ihrer Doppelsalze erklärt.

Welcher von den massgebenden Faktoren in jedem Falle den Ausschlag gibt, lässt sich nicht sagen, da die quantitative Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in den konzentrierten Lösungen nicht möglich ist.

Autoreferat.

1282. Quartaroli, A. — *„Sulla dissociazione graduale nell' acido mellitico.“* (Über die stufenweise Dissoziation der Mellithsäure.) Gazz. chim. ital., Bd. XXXV, p. 470—477, 1905.

Die Mellithsäure $C_6(COOH)_6$ zeigt bei der Titration mit Phenolphtalein das Verhalten einer sechsbasischen Säure, während sie sich gegen Methylorange nicht wie die mehrbasischen Säuren der Fettreihe einbasisch, sondern dreibasisch erweist. Kein Indikator sprach für Di-, Tetra- oder Pentabasizität. Es liegt also ein Sprung in der Säurefunktion vom 3. zum 4. Wasserstoffatom vor. Verf. stellte Inversionsversuche mit der freien Säure und dem Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentasalze des Natriums an. Es ergab sich

$$K = \frac{1}{t} \lg. \frac{A}{A - x}$$

für die Säure $K_1 = 100$, Monosalz $K_2 = 40{,}463$, Disalz $K_3 = 14{,}315$, Trisalz $K_4 = 2{,}205$, Tetrasalz $K_5 = 1{,}490$, Pentasalz $K_6 = 1{,}039$.

Der Quotient $\frac{K_3}{K_4} = 6{,}49$ ist am grössten, daher liegt hier der grösste Sprung in der Abnahme der freien H-Ionen durch Neutralisation. Eine Deutung dieser abweichenden Verhältnisse versucht der Verf. auf Grund sterischer Überlegungen.

(Pisa, Laboratorio di Chimica Agraria R. Università.)

H. Grossmann.

1283. Schenck, R. und **Heller,** W. — *„Über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 2139—2143, 1905.

Über die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen ist wenig bekannt. Mit Hilfe der Messung von Gleichgewichten, in denen Kohlenstoff in seinen verschiedenen Modifikation vorkommt, lässt sich die Frage nach dem Energieinhalt der verschiedenen Modifikationen beantworten. Die Werte der Konstanten des Gleichgewichtes zwischen Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und den verschiedenen Formen des festen Kohlenstoffs werden am grössten sein für die labile, am kleinsten für die stabile Modifikation.

Es ist die Konstante dieses Gleichgewichtes ζ den Drucken des totalen Gleichgewichts P zwischen Fe, FeO, CO, CO_2 und den verschiedenen Modifikationen von Kohlenstoff

$$P = \zeta \cdot \frac{1 + \eta}{\eta^2}$$

porportional, da η, die Gleichgewichtskonstante von Fe, FeO, CO und CO_2 von der Kohlenstoffmodifikation unabhängig ist.

Die Versuche der Verff. ergaben, dass bei gleichen Temperaturen amorphe Zuckerkohle die höchsten Druckwerte gibt, also die labilste Form ist, während Graphit mit dem niedrigsten Druckwerte die stabilste Form darstellt. Die Werte für Diamant liegen zwischen denen beider anderen Formen, ziemlich nahe den Werten für amorphe Kohle (Zuckerkohle).

R. Kremann.

1284. Meerburg, P. A. — *„Sur la transformation de la 4, 4′, 4″, 4‴. tétrachlorobenzopinacone en 4, 4′, 4″, 4‴ tétra chlorobenzopinacoline et sa vitesse.“* Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas etc., Bd. 24, p. 131—140, 1905.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung vom Pinakon in Pinakoline in Azetylchloridlösung wurde gemessen, um daraus schliessen zu können, ob die Reaktion mit oder ohne Bildung von Zwischenprodukten vor sich geht. Bei 70° wird eine stete Zunahme des gebildeten Pinakolins mit der Zeit gefunden, und es ergibt die Rechnung für eine monomolekuläre Reaktion eine konstante; bei 30° dagegen erreicht die Menge des gebildeten Pinakolins zuerst ein Maximum, sinkt dann auf ein Minimum herab, und nimmt dann wieder mit der Zeit zu. Eine Erklärung steht noch aus. Die Untersuchung wird fortgesetzt. G. L. Voerman.

1285. Schwalbe, C. — *„Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 2196—2199, 1905.

Von technischer Wichtigkeit ist die Frage nach der Haltbarkeit von Diazolösungen. Der Verf. fand, dass freie salpetrige Säure als zersetzender Katalysator wirkt.

Die Haltbarkeit der Lösungen wird durch Salzgehalt erhöht. Diese Schutzwirkung kommt jedoch nur in essigsaurer Lösung zur Geltung, nicht in salzsaurer. R. Kremann.

1286. Schade, H. — *„Über die Metall- und Jodionenkatalyse; ein Beitrag zur Erklärung der Silber-, Eisen-, Quecksilber- und Jodtherapie.“* ZS. f. exp. Path. u. Therap., Bd. I, p. 603—620.

Quecksilber, Platin, Gold, Silber, Eisen, Mangan, Blei, Kupfer und Aluminium wirken bei der Bläuung von Guajaktinktur und Terpentinöl als Sauerstoffüberträger. Ebenso bewirken diese Metallpulver eine durch den

Farbenumschlag wahrnehmbare Oxydationsbeschleunigung bei der Oxydation von Guajakol oder Naphtol mit Terpentinöl. Diese Erscheinung der katalytischen Beschleunigung will Verf. als Folgeerscheinungen elektrischer Kraftwirkungen erklären:

Daraus, dass Quecksilber in H_2O_2 fast sofort eine deutliche Abflachung der Metallkugeln und ein bleiähnliches Aussehen zeigt, während es in Guajaktinktur oder Guajakol sofort seine Kugelgestalt wieder annimmt, schliesst Verf. nach einer Untersuchung von Lippmann, dass es im H_2O_2 positiv im Guajakol negativ geladen ist. Eine positive Polarisierung eines Metalls stellt Anreicherung von Sauerstoff eine negative, eine solche von Wasserstoff an der Metalloberfläche dar; so oxydiert sich Hg im H_2O_2, während das aus dem H_2O_2 in Guajakol gebrachte Metall dieses oxydiert und bräunt.

Besonders kräftig wirkt Quecksilber in kolloidaler Form als „Hyrgol", wie dies beim Platin und Silber schon lange bekannt ist. Verf. führt diese Erscheinung darauf zurück, dass zum Zustandekommen einer möglichst grossen Polarisationsfläche die maximale Oberflächenentfaltung des Metalls die notwendige Vorbedingung ist.

Auf diese katalytische Kraft der Metalle, die auch im lebenden Körper zur Wirksamkeit gelangen kann, will Verf., wie in einem II. medizinisch-therapeutischen hier weniger interessierenden Teil ausgeführt wird, die therapeutischen Erfolge der Eisen-, Silber-, vor allem der Quecksilber- und Jodbehandlung zurückführen.

(Laborat. d. Kgl. dermatolog. Universitätsklinik, Kiel.)

H. Aron.

1287. Ultee, A. J. — *„Over de inwerking van blauwzuur op ketonen."* (Die Einwirkung von Blausäure auf Ketone.) Kon. Akad. v. Wet., Amsterdam, 1905—1906, p. 108—112.

Nachgewiesen wird, dass Substanzen, deren wässerige Lösungen Hydroxylionen enthalten, sowohl auf die Bildung von Oxynitrilen aus Ketonen und Blausäure, als auch auf die Zersetzung der Oxynitrile fördernd einwirken. Von beiden Seiten aus wird dasselbe Gleichgewicht erreicht.

G. L. Voerman.

Thermochemie.

1288. Varet, R. — *„Recherches sur les formiates de mercure."* C. R., t. 140, p. 1641—1644, 1905.

Chaleur de formation du formiate mercureux

$$Hg_2 \text{ liq.} + C_2 \text{ diamant} + H_2 \text{ gaz.} + 2\ O_2 \text{ gaz.} = Hg_2\,(CHO_2)_2\text{sol.} + 175{,}1 \text{ cal.}$$

Chaleur de formation du formiate mercurique

$$Hg \text{ liq.} + C_2 \text{ diamant} + H_2 \text{ gaz.} + 2\ CO_2 \text{ gaz.} + \text{eau} = Hg(CHO_2)_2 \text{ diss.} + 161{,}5 \text{ cal.}$$

C. Marie.

1289. Šebor, J. — *„O kalorimetrickém určování bodu tání při vyšších teplotách."* (Über die kalorimetrische Bestimmung von Schmelzpunkten bei höheren Temperaturen.) Listy Chemické, Bd. 29, p. 161, 1905.

Es wurde die bekannte kalorimetrische Methode der Temperaturbestimmung an Salzen auf ihre Anwendbarkeit für technische Bestimmungen des Schmelzpunktes von Email geprüft, indem eine ganz geringe Menge der Substanz auf einem kleinen Platinring im Rooseschen Porzellantiegel, der mit einem Glimmerblättchen bedeckt war, langsam erhitzt wurde.

worauf dann der Ring in eine abgewogene Menge Wasser im Kalorimeter geworfen wurde und die Temperaturerhöhung mittelst eines Thermometers (mit $^1/_{10}{}^0$ C) unter Verwendung einer Lupe mit Faden zur Vermeidung von Parallaxe gemessen wurde.

Es ergab sich die Möglichkeit, die Temperaturen auf ca. 10^0 zu bestimmen, wie die beigefügte Tabelle zeigt.

Salz	Le Chatelier	V. Meyer W. Riddle Th. Lamb	Lamb Emorfopulos	Gefundene Mittelwerte
KNO_3	—	—	339	335
KJ	—	685	614	669
KBr	—	722	733	719
KCl	740	800	762	762
NaCl	775	815	792	789
$BaCl_2$	847	922	844	914
Na_2SO_4	867	863	884	877
Na_2CO_3	810	849	851	817
	Holborn u. Day			
Ag	955	—	—	954

Die Salze waren umkristallisiert und geschmolzen, die Chloride im getrockneten Chlorwasserstoffstrom erhitzt. Autoreferat.

Elektrochemie.

1290. Küster, F. W. — *„Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide II."* ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 44, p. 431—452, 1905. Mit 3 Figuren.

Platinelektroden in mit Schwefel gesättigten Lösungen von Schwefelnatrium verschiedener Konzentration zeigten bei 25^0 gegen die Kalomelnormalelektrode von 25^0 folgende Spannungen:

	Normalität des Na_2S_x	Wert der x in Na_2S_x	Spannung Volt	Differenz in Volt gefunden	Differenz in Volt berechnet
1.	4	4,47	0,6211	0,0124	
2.	2	4,67	0,6087	0,0087	
3.	1	4,84	0,6000	0,0084	0,0071
4.	$^1/_2$	4,98	0,5916	0,0080	0,0077
5.	$^1/_4$	5,12	0,5836	0,0078	0,0080
6.	$^1/_8$	5,22	0,5758	0,0075	0,0082
7.	$^1/_{16}$	5,24	0,5683	0,0080	0,0085
8.	$^1/_{32}$	5,20	0,5603	0,0080	0,0085
9.	$^1/_{64}$	5,04	0,5523	0,0112	0,0085
10.	$^1/_{128}$	4,45	0,5411		

Die Zahlen der letzten Spalte sind nach der Nernstschen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

berechnet. Da sie mit den gefundenen Werten übereinstimmen, so folgt hieraus, dass auch bei der Schwefelelektrode die herrschenden Verhältnisse durch die Nernstsche Formel ihren zutreffenden Ausdruck finden. In den mit Schwefel gesättigten Polysulfidlösungen wechselnder Konzentration zeigt Silber gegen Platin eine konstante Potentialdifferenz von 0,1691 Volt. Auch in mit Schwefel nicht gesättigten Polysulfidlösungen wurde das Potential von Silber und Platin gemessen. Hieraus lässt sich die Konzentration des freien Schwefels und der Schwefelionen in diesen Lösungen berechnen. Die elektrischen Messungen haben in Übereinstimmung mit rein chemischen Tatsachen ergeben, dass unter den Natriumpolysulfiden das Tetrasulfid Na_2S_4 in Lösung ganz besonders beständig ist. Der Schwfel der höheren Schwefelungsstufen ist weit weniger festgebunden.

Autoreferat.

1291. Malfitano, G. — „*Sur les colloïdes chloro-ferriques.*" C. R., t. 140, p. 1245—1247, 1905.

L'auteur étudie au moyen de la conductibilité électrique et de l'analyse l'hydrolyse que subit une solution de chlorure ferrique.

Il conclut à l'existence de groupement tels que $Fe_2(NFe_2O_6H_6)Cl_6$, $H(NFe_2O_6H_6)Cl$.

Aux variations de n doivent correspondre des variations physiques des micelles. L'existence de ces groupements est due à l'attraction par les ions Fe et H des molécules $Fe_2O_6H_6$ formées par hydrolyse.

C. Marie.

1292. Kling, André. — „*Action des alcalis sur les solutions aqueuses d'acétol.*" C. R., t. 140, p. 1256—1258, 1905.

L'étude de la conductibilité électrique tend à faire considérer l'acétol comme un pseudo-acide. C. Marie.

1293. Mettler, C. — „*Die elektrolytische Reduktion aromatischer Karbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen.*" Chem. Ber., 38, p. 1745 bis 1753, 1905.

Es hat sich gezeigt, dass aromatische Ester durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Überspannung derart an der Karboxylgruppe reduziert werden, dass sich nach folgender Gleichung

$$C_6H_5 - COOR + 4\,H \begin{cases} \nearrow C_6H_5CH_2OH + ROH \\ \searrow C_6H_5CH_2OR + H_2O \end{cases}$$

Alkohole und Äther bilden.

So gewann der Verf. aus Phenylbenzoat Phenylbenzyläther, aus Benzoesäure-Benzylester Dibenzyläther.

Im weiteren beobachtete nun der Verf., dass unter geeigneten Bedingungen auch den freien aromatischen Säuren Reduzierbarkeit zukommt, eine Erscheinung, die Tafel und Friedrichs in der aliphatischen Reihe nur bei Oxalsäure beobachteten. Der Verf. sieht die Ursache der Angreifbarkeit in dem Einfluss der doppelten Bindungen des Benzolkernes.

So gelingt es nach Verf. leicht aus Benzoesäure Benzylalkohol, sowie aus substituierten Benzoesäuren die entsprechenden substituierten Benzylalkohole zu erhalten. R. Kremann.

1294. Möller, J. — *„Über elektrochemische Reaktionen in der organischen Chemie.“* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 51—57, 1905.

In Fortsetzung und Beendigung der ganzen Artikelserie werden die elektrochemischen Substitutions- und Kondensationsvorgänge, die Synthesen mittelst dunkler elektrischer Entladung im Berthelotschen Ozonisator, schliesslich die pyrogenen Reaktionen mit Hilfe des elektrischen Stromes, die Azetylen- und Hexachlorbenzolsynthese und die bekannten Löbschen Resultate der pyrogenen Zersetzung durch glühende Metalldrähte beschrieben. Das Gebiet der organischen Elektrochemie überblickend, kommt Verf. zu dem Schlusse, dass ausser einigen wichtigen elektrolytischen Oxydationsprozessen vornehmlich die Reduktion aromatischer Nitrokörper technisches Interesse beansprucht. E. Abel.

1295. Harker, J. A. — *„On a new Type of Electric Furnace, with a Redetermination of the Melting-Point of Platinum.“* Proc. Roy. Soc., 76, p. 235—250, 1905.

This furnace is constructed on the „cascade“ principle. It consists of an inner conducting tube of hard porcelain and an outer fireclay tube, the space between being filled with pure zirconia powder.

Around the outer tube is a spiral of nickel wire, suitably protected. To start the furnace current is sent through the outer coil, the heat generated renders the inner tube conducting, and a second current at from 200 to 500 volts is then passed through that tube. When about 150 joules are generated in the jacket circuit, 2 amperes will raise the central portion of the inner tube to 2000° C. and very perfect control of temperature is possible.

Using a suitably supported thermojunction of pure platinum with platinum-rhodium or platinum-iridium it was found possible to obtain with this type of furnace very concordant results for the melting point of the platinum wire forming the junction, by observing on a potentiometer the well-marked halt in the rise of E.M.F. that took place as the temperature of the furnace was raised to the melting point of the platinum. The results obtained are summarised is tables and discussed; the final value given is

$$1710^{0} \pm 5^{0}\ C,$$

which is somewhat lower than previously accepted figures.

Furnaces of the type here described are being built at the National Physical Laboratory on a much larger scale; various scientific uses for such furnaces are suggested. F. S. Spiers.

1296. *„Elektrometallurgie des Eisens. Die Verfahren zur Herstellung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege.“* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 60—61, 1905.

Kennzeichnung der Ökonomie des Stassano-Ofens nach den bekannten Goldschmidtschen Angaben. E. Abel.

1297. Abraham, H. — *„Fabrication électrolytique de fils metalliques très fins.“* C. R., t. 140, p. 1444—1446, 1905.

Le fil dont on vent diminuer la section est pris comme électrode positive dans une électrolyse; on mesure de temps en temps sa résistance électrique, et l'on arrête le courant quand la section du fil atteint la valeur voulue. C. Marie.

Photochemie einschl. Photographie.

1298. Guinchant. — *„Sur la triboluminescence de l'acide arsénieuse."* C. R., t. 140, p. 1170—1171, 1905.

La lumière produite a un grand pouvoir photochimique. elle donne un spectre visible continu dans lequel les radiations jaunes et vertes prédominent.

Une seconde classe de réactions luminescentes est fournée par la réduction des hypochlorites et hypobromites par l'urée et d'autre corps azotés. La cause de l'émission de lumière paraît être la production et la décomposition immédiate de chlorure d'azote.

La lumière produite dans ces réactions est pauvre en rayons photochimiques. C. Marie.

1299. Gernez, D. — *„Sur la triboluminescence du sulfate de potassium."* C. R., t. 140, p. 1234—1236, 1905.

Des expériences méthodiques ont montré que le phénomène s'observait avec le sulfate de potassium quelle que soit son origine.

Les précautions spéciales indiquées par les auteurs anciens sont inutiles. C. Marie.

1300. Goldstein, E. — *„Über elektrische Entladungserscheinungen und ihre Spektra."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 14—17, 1905.

Der Verf. bespricht einige Leuchterscheinungen, die sich zeigen, wenn die Entladungen eines Induktoriums in reinem Stickstoff von einigen Centimetern Druck übergehen und wenn dabei gleichzeitig das Entladungsgefäss in flüssiger Luft gekühlt wird. Das Anodenlicht der Entladung, das in der nicht gekühlten Röhre einen schmalen gelb gefärbten Strang von mehreren Centimetern Länge darstellt, breitet sich beim Eintauchen in die flüssige Luft stark im Innern der Röhre aus, seine Farbe ändert sich in Goldgelb und wird sehr intensiv, um bei weiterer Abkühlung als dickes ellipsoidisches Gebilde von kokonähnlicher Form etwas weniger helles Grüngelb anzunehmen. In diesem Zustand zeigt das Spektrum der Leuchterscheinung, das vorher das bekannte Stickstoffspektrum war, eine wesentliche Änderung. indem es nur im Rot und Gelb bis zur Mitte des Grün die für den Stickstoff charakteristischen Banden zeigt, während im folgenden Spektralgebiet die Kannelierungen durch neue schraffierte Banden verdrängt sind. Es scheinen diese Beobachtungen die schon von Plücker und Hittorf aufgestellte Behauptung zu bestätigen, dass der Stickstoff zwei Bandenspektren und dementsprechend zwei allotrope Modifikationen im Anodenlicht besitze; jedenfalls fehlte die Erscheinung in einer Mischung aus Stickstoff und Wasserstoff wie auch in reinem Wasserstoff völlig.

Gleichzeitig führte die gewählte Versuchsanordnung zu dem wichtigen Resultat, dass in der Röhre die Kathode stark verstäubte und sich dabei der Metalldampf durch zahlreiche intensive Spektrallinien und zum Teil direkt durch deutliche Färbung des Rohrinhalts offenbarte. Es ist dies ein neues Verfahren, die Spektra der Schwermetalle bequem in grosser Intensität und meist in reicher Linienzahl zu erzeugen, da sich auf diese Weise alle beliebigen Metalle wie Kupfer, Silber, Gold, Eisen, Nickel usw. verdampfen liessen. Die Metallspektra werden dabei um so intensiver. je reiner der Stickstoff und je besser die Kathode gekühlt ist. Da die Verdampfung auch bei dicken Kathoden äusserst rapid auftritt, scheint es, dass

gewisse Strahlen an der Kathode auf die Oberfläche eine noch zu studierende Wirkung ausüben, die in ihren Ergebnissen den Effekten einer sehr hohen Temperatur gleichwertig wäre. A. Becker.

1301. Sheppard, S. E. and **Mees,** C. E. K. — *„The Theory of Photographic Processes. Part II: On the Chemical Dynamics of Development, including the Microscopy of the Image.“* Proc. Roy. Soc., 76 A, p. 217 to 234, 1905 (one Plate).

The investigation of development described in a previous paper (Proc. Roy. Soc., 74, p. 447—473) is here extended by the application of microscopic methods based in the fact that the silver haloid and the reduced silver are distributed through the film as minute but measurable particles. Similar, although independent investigations, have recently been published by Bellach.

The paper is too detailed to allow of satisfactory abstraction, but the general results of the microscopic examination are outlined by the authors somewhat as follows. Each grain develops as a more or less isolated system, only uniting to form aggregates at high exposures. The thickness of the reaction-layer is 0,02 to 0,04 mm. With constant development for a short time the depth of the image is independent of the exposure; with increased development it increases rapidly to a maximum. The diffusion of the developer may be divided into two parts:

a) through the total thickness,

b) through the micro-layer (about 0,0005 mm) surrounding the grain.

This is the trere reaction-layer, and the reaction is similar to the catalysis of H_2O_2 by colloidal metals. The fact that the size of the grain (of the order 0,001—0,002 mm) with low development-factor varies with the exposure indicates that the „reactivity“ of the haloid grain is a steady function of the exposure; hence departures from the law of constant density-ratios are difficult to confirm. Such departures will be the more marked whenever the chemical velocity approaches that of the diffusion process.

The authors further discuss the relation between the time of appearance of the image and the velocity of development and they explain by the theory of the order of reactions both Watkin's old practical rule of the direct proportionality of these functions for a given reducer, and the deviations from that rule in the case of complex developers.

The question of temperature-coefficient is also discussed. The subject is complicated by reason of the fact that not only has the mobility of the reducing molecule to be considered, but also the resistance to diffusion in the gelatine and in certain cases alteration of concentration of the reducing ion by changing the chemical equilibrium. A temperature-coefficient therefore does not necessarily mean that the velocity is that of a chemical reaction.

Finally the „penetration“ of the developer is considered. This was studied experimentally by exposing plates on the glass side so that the image appeared first on the front if the penetration of the developer counted most, and on the back first if the greater reactivity of the more exposed particles were the predominant factor. With low exposures the back appeared before the front but as the exposure increased the two times became equal, and ultimately the image appeared on the front first.

The results are discussed in connection with the results of the microscopic study.

In development, the temperature coefficient has been found an inadequate criterion for distinguishing diffusion from chemical-velocity. Such a criterion however, the authors believe to exist in the action of soluble bromides, and in a future discussion of this and the reversibility of development they hope to show that the process probably takes place in two phases, in the first of which the chemical-velocity is slow compared with diffusion, while in the second, which is usually the subject of measurement, the contrary is the case. F. S. Spiers.

1302. Petri, J. — *„Einige neue Erscheinungen, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte veranlasst werden."* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 951—957, 1905.

Der Verf. gruppiert einige Münzen, Stahlmagnete und eine Kapsel mit etwas Radiumbromid in verschiedener Weise über einer photographischen Platte und erhält dabei Abbildungen, die nach Ansicht des Ref. nichts weiter sind als die Folge des durch die beliebigen Gruppierungen möglichst kompliziert gemachten, in seiner Reinheit aber längst bekannten Strahlenverlaufs (wohl Schattenbildung).

Jedenfalls sind die Versuche als unrein zu bezeichnen, so dass Schlüsse von Bedeutung nicht an sie geknüpft werden können.

A. Becker.

Chemie.

1303. v. Bolton, W. — *„Das Tantal, seine Darstellung und seine Eigenschaften."* ZS. f. Elektrochem., 11, p. 45—51, 1905.

Um ein Metall zu finden, das sich als Glühkörper für elektrische Lampen eignet, d. h. also ein Metall mit einer Schmelztemperatur über 2000°, möglichst geringer elektrischer Zerstäubbarkeit und leichter Verwandlung in Drahtform, untersuchte Verf. die Oxyde von Vanadin, Niob und Tantal. Das Vanadin schmilzt bei 1680° und nimmt Hammereindrücke auf. Das Niob schmilzt bei 1950°, lässt sich zu Band walzen, das Atomgewicht des Niobs, 93,7, ist beinahe doppelt so gross, wie das des Vanadins, 51,1, das des Tantals, 183, wiederum beinahe doppelt so gross wie das des Niobs, woraus, aus dem mit dem Atomgewicht bei Vanadin und Niob steigenden Schmelzpunkt und steigender Duktilität, geschlossen werden konnte, dass das Tantal die gesuchten Eigenschaften in noch erhöhtem Masse besitzt, also noch schwerer schmilzt als Niob und noch duktiler ist als dieses, vielleicht ziehbar zu Draht.

Um reines Tantal darzustellen, was bisher noch nicht gelungen war, arbeitete Verf. zwei Methoden aus:

1. elektrolytische Reduktion der leitenden Oxyde in hochglühendem Zustande im Vakuum,
2. Schmelzen von nach Berzelius und Rose hergestelltem Metall im Vakuum durch den elektrischen Flammbogen.

Die spezifische Wärme des Tantals beträgt $W = 0{,}0365$, das spezifische Gewicht des zu Barren geschmolzenen Metalles 16,64, des Drahtes von 0,05 mm Durchmesser 16,5.

Tantal steht in der Spannungsreihe zwischen Platin und Silber. Tantaldraht von 1 mm Durchmesser hat eine Festigkeit von 93 kg, berechnet auf den Querschnitt von 1 qmm, sie steigt mit sinkendem Quer-

schnitt, und beträgt bei einem Durchmesser von 0,05 mm 150 bis 160 kg. Das Tantal besitzt passive Eigenschaften: bei zwei Elektroden aus Tantalblech in verdünnter Schwefelsäure geht kein Strom durch das Bad, selbst wenn man die Spannung bis 220 Volt steigert.

Der hohe Schmelzpunkt des Tantals, seine geringe elektrische Zerstäubbarkeit in Verbindung mit grosser Duktilität, die es ermöglicht, das Metall zu feinstem Draht auszuziehen, sind Eigenschaften, die seine Verwendung für elektrische Glühlampen in hohem Masse begünstigen. Um Lampen zu bauen, die sich den gebräuchlichen Spannungen von 110 und 220 Volt anpassen, war es bei dem kleinen spezifischen Widerstand des Tantals notwendig, um nicht zu grosse Lichtmengen zu erzeugen und die Edison-Glühlampe mit Leuchtkörpern aus Kohlenstoff wirksam zu ersetzen, den Draht sehr fein auszuziehen, und ihn trotz der notwendigen grossen Länge in Glasbirnen anzuordnen, deren Dimensionen die der gewöhnlichen Glühlampen nicht übertreffen. Nach langem Bemühen gelang es schliesslich, etwa 650 mm lange Drähte von 0,05 mm Durchmesser in der Birne so anzuordnen, dass man eine Lampe erhielt, die bei 110 Volt Spannung und einem Stromverbrauch von etwa 0,35 Amp. ein Licht von 24 bis 27 Hefnerkerzen ergab, also im Durchschnitt etwa 1,5 Watt pro Kerze Energieverbrauch hat. Die gewöhnliche Kohlefaden-Glühlampe verbraucht 3,5 Watt pro Kerze, also mehr als das Doppelte an Energie bei gleicher Nutzlebensdauer.

Tantal ist ein sehr edles Metall, wenn es in kompaktem Zustande vorliegt; seine Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien, seine Unveränderbarkeit beim Liegen an der Luft machen es wahrscheinlich, dass man daraus Gefässe wird herstellen können, die bei chemischen und physikalischen Arbeiten von grossem Nutzen sein werden. Auf seine Herstellung und verschiedene Verwendung sind von der Firma Siemens & Halske in Deutschland und im Auslande rund 200 Patente mit etwa 1000 Schutzansprüchen genommen worden.

Charlottenburg, Siemens & Halske, A.-G., Glühlampenwerk.

F. Warschauer.

1304. Gross, Th. — *„Über die Zerlegbarkeit des Siliziums."* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 48—50, 1905.

Aus dem Nachweis, dass schmelzender Schwefel in der Nähe seines Siedepunktes den elektrischen Strom unter Polarisation leitet, und aus einigen theoretischen Spekulationen über das Verhalten der Elektrizität zu chemisch einfachen Isolatoren glaubt Verf. auf die Möglichkeit einer chemischen Zerlegung der die Elektrizität schlecht leitenden „Elemente" schliessen zu können und versucht diese Zerlegung durch Elektrolyse mittelst Wechselstroms. Ein Teil reiner gefällter SiO_2 wurde mit 3 Teilen KOH und 10 Teilen H_2O in einer Silberschale gelöst, und hochgespannter Wechselstrom zwischen Silberelektroden hindurchgeschickt, der den alkalischen Elektrolyten funkenlos und ohne sichtbare Veränderung desselben durchfloss. Die analytische Bestimmung der SiO_2 nach durchgeführter Elektrolyse zeigte bei wiederholten Versuchen eine Abnahme an SiO_2 um rund 20 % des ursprünglich vorhandenen Gewichtes. Zufällige Verluste sind ausgeschlossen. Dazu kommt noch, dass die auf gewöhnliche Weise bestimmte SiO_2 nicht rein war, sondern im Ausmasse von etwa 14 % des verschwundenen Si eine rosa Substanz enthielt, die sich in H_2O, HNO_3, HCl als nicht oder kaum merklich löslich erwies, die aber im übrigen nicht identifiziert werden konnte. „Nach dem vorhergehenden scheint der Schluss berechtigt, dass bei dem

hier beschriebenen Versuche das Silizium zum Teil zerlegt wurde." Unter den in ihm enthaltenen Bestandteilen dürfte jedenfalls auch Kohlenstoff vorhanden sein. Die Versuche werden fortgesetzt. E. Abel.

1305. Gutbier, A. und **Hofmeier,** G. — *„Über kolloidale Metalle der Platingruppe II."* Journ. f. prakt. Ch., Bd. 71, p. 452—458, 1905.

Im Anschluss an die in der ersten Mitteilung (Journ. prakt. Ch., 71, 385—465, 1905) behandelten Hydrosole des Platins, Palladiums und Iridiums berichten die Verff. über ihre Versuche über die Darstellung von Hydrosolen des Rhodiums, Rhuteniums und Osmiums.

Die Reindarstellung von Rhodiumsol gelingt nur bei Anwendung sehr reiner Präparate. Bei Anwendung von Rhodiumchlorid in wässeriger Lösung führt die Reduction mit Hydrazinhydrat stets zur Gelbildung, dagegen erhält man bei Zusatz 1 % Gummilösung das Hydrosol, welches tiefbraune Farbe besitzt, durch Schütteln mit $BaSO_4$ oder Tierkohle zerstört wird und beim Verdunsten im Vakuumexsikkator einen schwarzbraun gefärbten Rückstand hinterlässt, der in lauwarmem Wasser fast vollkommen löslich ist. Kolloidales Rhutenium bildet sich infolge der leichten Oxydierbarkeit schwierig in reinem Zustand. Durch Reduktion von Kaliumruthenat K_2RuO_4 unter Zusatz von Gummilösung gelang die Reduktion mit Hydrazinhydrat. Das erhaltene Metallhydrosol enthielt noch geringe Mengen des Hydrosols des Rutheniumhydroxyds, da die Reduktion meist nicht ganz quantitativ verläuft. Osmiumhydrosol nach der gleichen Methode ergab gleichfalls ein festes Sol von ähnlichen Eigenschaften.

(Erlangen, Chem. Inst. d. Univ.) H. Grossmann.

1306. Bellucci, Italo. — *„Sui composti solfocianici del palladio."* (Über die Rhodanide des Palladiums.) Gazz. chim. ital., XXXV, p. 343—355, 1905.

Verf. erhielt Palladiumrhodanid $Pd(SCN)_2$ durch Fällung von

$$K_2PdCl_4 + 2\,KSCN$$

als amorphen rotbraunen Niederschlag, der mit überschüssigem Rhodankalium (2 Mol KSCN) das lösliche komplexe rubinrote Kaliumpalladiumrhodanid $K_2Pd(SCN)_4$, entsprechend dem ebenfalls komplexen Platinsalz $K_2Pt(SCN)_4$, bildet. Wie die Leitfähigkeit

$$\triangle_{1024-32} = 19{,}6$$

zeigte, spaltet sich das Salz in die Ionen

$$K_2^{++} \text{ und } (PdSCN)_4^{--}.$$

Gleiches Verhalten zeigt $K_2Pt(SCN)_4$

$$\triangle_{1024-32} = 18{,}1.$$

Baryumsalz $BaPd(SCN)_4$ leicht löslich, Silbersalz $Ag_2Pd(SCN)_4$ unlöslicher Niederschlag.

Die Säure durch Auflösung von $Pd(SCN)_2$ in 2 Mol HSCN darzustellen gelang nicht, da Zersetzung der gebildeten Palladiumrhodanwasserstoffsäure $H_2Pd(SCN)_4$ bei stärkerer Konzentration eintrat.

Im Gegensatz zum Platin, dessen Rhodanverbindungen der vierwertigen Stufe $R_2Pt(SCN)_6$ sehr beständige Komplexverbindungen sind, gelang die Darstellung analoger Palladisulfdoppelzyanide nicht.

In der Reihe Nickel, Palladium, Platin nimmt die Stabilität der Komplexverbindungen vom Nickel zum Platin zu.

Die Beständigkeit der palladiumhaltigen Anionen

$PdCl_4^{--}$, $PdBr_4^{--}$, $Pd(SCN)_4^{--}$ und $Pd(CN)_4^{--}$

nimmt vom Chlor zum Cyan zu, wie sich aus Leitfähigkeitsmessungen ergab.

K_2PdCl_4 und K_2PdBr_4 erleiden in verdünnter Lösung fortschreitende Spaltung in Alkalihaloid und Palladiumhaloid, während das Doppelzyanid-rhodanid und das komplexe Nitrit $K_2Pd(NO_2)_4$ der Waldenschen Regel folgend als Salze beständiger komplexer Säuren aufzufassen sind, wie

$$\triangle_{1024-32} = 20{,}9,\ 19{,}6 \text{ und } 17{,}7$$

zeigt.

R. Istituto chimico, Roma. H. Grossmann.

1307. Ley, H. — *„Über kolloidales Kupferoxyd."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 2199—2203, 1905.

Kolloidale Hydroxyde erhält man durch Dialyse hydrolytisch gespaltener Metallchloride oder -nitrate. Bei geringer hydrolytischer Spaltung ist dieses Verfahren nicht rationell, was z. B. bei Kuprisalzen der Fall ist. In solchen Fällen ist die Anwendung von Salzen sehr schwacher Säuren vorteilhaft. Als solches verwendet der Verf. das Kupfersukzinimid:

$$(C_4O_2H_4N)\cdot Cu\cdot (N\cdot C_4O_2H_4).$$

Beim Stehen oder Erwärmen der Lösung dieses Salzes, dessen elektrolytische Dissoziation nach Leitfähigkeitsmessungen des Verf. nur sehr gering ist, tritt Hydrolyse ein. Die Lösung wird tief dunkelbraun, ohne dass eine Ausscheidung eintritt. Bei 1200facher Vergrösserung sind keine Anzeichen von Inhomogenität vorhanden. Durch Zusatz von starken Elektrolyten tritt hydrogele Ausflockung des kolloidal gelösten Kupferhydroxyds ein. Dialysiert man diese kolloidalen Lösungen und entfernt so unverändertes Sukzinimid, werden die dialysierten Lösungen weit unbeständiger, so dass es den Anschein hat, als ob das Sukzinimid auf das Kolloid eine Art Schutzwirkung ausübte. R. Kremann.

1308. Stevanović, S. — *„Zur Kenntnis einiger künstlich dargestellter Verbindungen."* ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 321—331, 1905.

Der Verf. gibt kurze, meist kristallographische Angaben über die folgenden künstlich dargestellten oder bei technischen Prozessen entstehenden Verbindungen:

Domeykit Cu_3As (rhombisch).

Antimonkupfer $\left(Cu\dfrac{Pb\cdot Ni\cdot Co\cdot Fe}{2}\right)_3\cdot Sb$ (kubisch).

Antimonkupfer $\left(Cu\cdot\dfrac{Pb}{2}\right)_2\cdot(Sb\cdot As)$ (rhombisch).

Zinnsulfür ZnS (rhombisch).

Eisenarsenür, Arsenzinn und Eisenstannide. D'Ans.

1309. Jaeger, F. M. — *„Über die kristallonomische Symmetrie von stellungsisomeren Toluolderivaten."* ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 357—370, 1905.

Die bei den 1-, 2-, 4-, 6- und 1-, 2-, 3-, 5-Tribromtoluolen beobachtete vollkommene Isomorphie tritt auch bei deren Dinitrosubstitutionsprodukten wieder auf, die übrigens den Tribromtoluolen selbst kristallographisch sehr nahe stehen.

Ferner hat der Verf. noch das 2-, 6-Dinitro-3-, 4-, 5-tribromtoluol, das 3-Nitro-2-, 4-, 5-tribromtoluol, das 3-, 5-Dibrom-2-, 4-dinitrotoluol und das 3-, 5-Dibrom, 2-, 4-, 6-trinitrotoluol kristallographisch untersucht und beschrieben.

Eine Tabelle der kristallographischen Konstanten der untersuchten Toluolderivate ist am Schlusse der Arbeit mitgeteilt. D'Ans.

1310. Kipping, F. S. — „*Isomeric Salts of the Type $NR_1R_2H_2$. A Correction. Isomeric Forms of d-Bromo- und d-Chlorocamphorsulphonic Acids.*“ Trans. Chem. Soc., 87, p. 628—638, 1905.

Further study of the isomeric α- and β-salts, obtained by the author on combining d-bromo- and d-chlorocamphorsulphonic acids with dl- and with optically active bases such as hydrindamine (Trans. Chem. Soc., 77, p. 861, 1900; 83, p. 873, 1903) benzylhydrindamine (Kipping and Hall, Trans. Chem. Soc., 79, p. 430, 1901), methylhydrindamine (Tattersall and Kipping, Trans. Chem. Soc., 83, p. 918, 1903), and l-menthylamine (Tutin and Kipping, Trans. Chem. Soc., 85, p. 65, 1904) has shown that the isomerism of these compounds is not determined by a difference in the arrangement in space of the groups united with the quinquevalent nitrogen atom, such as is represented by the symbols

```
       |              |
   X — N — H and H — N — X,
      / \            / \
```

but by the existence of cis- and trans-forms of d-bromo- and d-chlorocamphorsulphonic acids, containing the groups

```
       |              |
   X — C — H and H — C — X
       |              |
```

and now distinguished as the α- or normal and β- or iso-acids.

The isomeric acids are stable in neutral solutions of their salts in the free state and in presence of mineral acids, even at 100°; in presence of a free base, however, the salts of the normal acid are transformed to a small extent into those of the iso-form, whereas the latter are almost entirely converted into salts of the normal acid, equilibrium being attained, apparently, when at least 90—95 per cent. of the compound exists in the normal form. During the change both modifications doubtless pass through the same unstable enolic form.

All hitherto described salts of d-bromocamphorsulphonic acid, except those obtained from d- and l-hydrindamine and then separated from the β-forms, are probably mixtures of the two isomerides; the only salts of the iso-acids which are yet known are those previously described as βl-hydrindamine d-bromocamphorsulphonate and the β-modifications of d- and l-hydrindamine chlorocamphorsulphonates.

The molecular rotation of iso-d-bromocamphorsulphonic acid is approximately

$$[M]_D + 177^\circ,$$

that of the corresponding chloro-acid being about

$$[M]_D + 233^\circ;$$

in the one case the normal, in the other the iso-acid has much the higher value.

The above results render it probable that the explanation offered for the formation of isomeric salts of cis-π-camphanic acid is not the true one.

E. W. Lewis.

1311. Sabatier, P. et **Senderens,** J. B. — *„Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation et de dédoublement moléculaire basées sur l'emploi des métaux divisés."*

„Première partie. Généralités et réactions d'hydrogénation." Ann. Ch. et Ph., 8. Série, t. IV, p. 319—432, 1905.

„Deuxième partie. Dédoublements et condensations moléculaires." Ann. Ch. et Ph., 8. Série, t. IV, p. 433—488, 1905.

Les expériences décrites dans ces deux mémoires établissent que l'on peut se servir des métaux divisés, et plus particulièrement du nickel et du cuivre réduits de leurs oxydes, pour produire un grand nombre de réactions variées dont quelques-unes sont nouvelles et d'un grand intérêt. La caractéristique commune de ces réactions est qu'elles sont généralement accomplies sans modification visible du métal qui les détermine, celui-ci agissant par catalyse. C'est un véritable ferment minéral comparable aux ferments solubles et aux levures, mais ayant une durée bien supérieure et fréquemment illimitée, puisque la réaction qu'il provoque ne modifie pas sa nature. C. Marie.

1312. Berthelot, M. — *„Nouvelles recherches sur la combinaison chimique."* C. R., t. 140, p. 1153—1159, 1905.

Étude du refroidissement lent ou brusque sur les gaz et mélanges de gaz suivants:

($N + H_2$, NH_3, $N + H_2 + HCl$, HCl, H_2S).

Pour ce dernier gaz le refroidissement instantané permet de constater la dissociation à haute température; on retrouve en effet une petite quantité d'H et de S libres. C. Marie.

1313. Jannasch, P. und **Rühl,** Fr. — *„Über die Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium, sowie diejenige des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium durch Hydroxylamin in ammoniakalischer Lösung."* Journ. prakt. Ch., Bd. 72, p. 1—13, 1905.

1314. Jannasch, P. und **Cohen,** W. — *„Über quantitative Trennungen bei Gegenwart von Hydroxylamin."* Journ. prakt. Ch., Bd. 72, p. 14—25, 1905.

1315. Jannasch, P. und **Schilling,** J. — *„Über die quantitative Trennung des Eisens und Thoriums von Uran in ammoniakalischer Lösung durch Hydroxylamin."* Journ. prakt. Ch., Bd. 72, p. 26—34, 1905.

1316. Jannasch, P. — *„Ergänzende Bemerkungen zur Ausführung der Hydroxylaminmethode."* Journ. prakt. Ch., Bd. 72, p. 35—37, 1905.

Die in vorliegenden 4 Arbeiten mit Ammoniak und Hydroxylaminsalzen ausgeführten Trennungen beruhen auf die Unfällbarkeit der Hydroxyde des Kupfers, Zinks, Nickels, Mangan, Magnesiums, Cadmiums und der Uransäure durch Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylaminverbindungen, während die Hydroxyde des Eisens, Aluminiums und Chroms in meist sehr gut filtrierbarer Form ausfallen. Eine zweimalige Fällung führt meist sicher zum Ziele. Die Methoden verdienen nach den Angaben von Jannasch in vielen Fällen den Vorzug vor den üblichen Trennungsverfahren.

H. Grossmann.

Varia.

1317. Lucas, Richard. — *„Untersuchungen über die Feuerschwindung."* ZS. f. phys. Chem., 52, 327—342, 1905.

Innerhalb eines Temperaturintervalles von 100—2000° wurde speziell an Kobaltoxyd, Magnesia, Kaolin, Zirkonoxyd die Eigenschaften der Schwin-

dung genauer untersucht. Die Grösse dieser bei hohen Temperaturen auftretenden Kontraktionserscheinung hängt zunächst ab von der Erhitzungsgeschwindigkeit, — wenigstens bei niederen Temperaturen — sodann von der Höhe der erreichten Temperatur. Mit steigender Temperatur nimmt das Schwinden rasch zu und strebt asymptotisch einem Endwerte zu. Analoges gilt für die Festigkeit des schwindenden Körpers; auch diese nimmt mit steigender Temperatur rasch zu und erreicht ebenfalls asymptotisch einen Endwert. Der Beginn der Schwindung ist von der Vorgeschichte, der physikalischen Beschaffenheit usw. des Ausgangsmateriales abhängig, der Prozess selbst ist irreversibel. Die lineare Schwindung in vertikaler Richtung ist von der in Längsrichtung verschieden, und zwar ist dieselbe, entsprechend dem amorphen Zustand der schwindenden Substanzen, bei horizontaler Lage bedeutender in vertikaler Richtung; dieser Unterschied macht sich um so mehr geltend, je höher die Temperatur gesteigert wird. Die Abhängigkeit der Schwindung von der Zeit lässt sich durch eine logarithmische Formel ausdrücken. Porosität und Schwindung stehen in engstem Zusammenhang und bedingen einander. Die Schwindung tritt dadurch in Erscheinung, dass durch Einwirkung der Hitze eine Abnahme des Hohlvolums des porösen Körpers eintritt. Der die Feuerschwindung zeigende Körper ist amorph und besitzt eine grosse freie Oberfläche; am einwandfreiesten erscheint die Auffassung, dass die jene Kontraktion hervorrufende Kräfte Kapillarkräfte sind.

Braunschweig, 17. VII. 1905. Autoreferat.

1318. Pregl, F. — *„Eine Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 1434 bis 1444, 1905.

Der Verf. konstruierte einen automatischen Verbrennungsofen, der dem geübten Elementaranalytiker — keinesfalls dem Anfänger — gestatten soll, zu gleicher Zeit zwei Elementaranalysen ohne Aufsicht durchzuführen.

Das Prinzip ist folgendes: In einem Ofen sind zwei Röhren nebeneinander montiert, die nach Lippmann-Fleissner zur Hälfte mit feinem Kupferoxydasbest gefüllt sind, welcher durch je vier Bunsenbrenner während der Verbrennung stets zum Glühen erhitzt wird. Die zu analysierende Substanz befindet sich in einem, in mehrere Fächer geteilten Porzellanschiffchen, in dem anderen freien Teile der Verbrennungsröhre und wird durch einen automatisch durch ein Uhrwerk allmählich mit regulierbarer Geschwindigkeit fortschreitenden Bunsenbrenner erhitzt. Die übrige Versuchsanordnung ist die bei der gewöhnlichen Elementaranalyse übliche. Die Beleganalysen gaben gute Resultate. Der Apparat wird von der Firma Eger in Graz ausgeführt. R. Kremann.

1319. Biernacki, V. — *„Über durch galvanische Zerstäubung hergestellte Eisenspiegel."* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 943—950, 1905.

Die schon lange gewonnene Erkenntnis, dass ein durch den elektrischen Strom zum lebhaften Glühen gebrachter Metalldraht langsam zerstäubt, ist vom Verf. zur Herstellung von gut brauchbaren dünnen Eisenspiegeln verwertet worden. Ein dünner Eisendraht wird zur Vermeidung von Oxydation im Vakuum durch einen hindurchgeleiteten Strom zur Weissglut erhitzt. In einiger Entfernung über dem Draht ist im gleichen Raum eine reine Spiegelglasplatte angebracht, auf deren Oberfläche sich nach einiger Zeit ein schön glänzender, sehr homogener Spiegelbelag ausbildet. Auffallenderweise besitzt dieser Eisenniederschlag eine selbst die von Stahl-

magneten übertreffende starke permanente Magnetisierung, während der ursprüngliche Eisendraht demgegenüber äusserst schwache permanente Magnetisierung zeigt. Die darnach nahe liegende Vermutung, dass der Spiegel in der Hauptsache aus Eisenoxyden bestehe, bestätigt sich aber weder durch die Löslichkeitsverhältnisse noch durch das optische Verhalten der Spiegel, die, wie es für reines Eisen bekannt ist, mit dem Babinetschen Kompensator untersucht, anomale Dispersion zeigten.

A. Becker.

Bücherbesprechungen.

1320. Perkin, F. Mollwo. — *„Practical Methods of Electro-Chemistry."* 322 + XII pp., London, Longmans, Green & Co., 39 Paternoster Row E. C., 1905. Price 6/— net.

The demand for practical instruction in electrochemistry has hitherto been met in England by the translation of standard works from other languages and Dr. Perkins book is, we believe, the first to be issued from an English laboratory. The book has the advantage of being based on the author's extensive laboratory experience and with few exceptions all the experimental work has been tested either personally or under his supervision.

Eighty pages are devoted to a general account of the methods of producing, distributing, measuring and applying electric currents for electrolytic purposes. This part of the book abounds in practical hints which should prove of service to those who are taking up the experimental study of the subject.

The experimental part of the book is divided into two main sections dealing with electrochemical analysis and with electrolytic preparations respectively. In the analytical section descriptions are given of the methods of estimating 16 of the more important metals together with 3 that may conveniently be separated in the form of amalgams. This is followed by the an account of the estimation of 6 metals that separate as oxides at the anode, together with four other estimations depending on changes taking place at the anode. The five different methods used in separating metals are next described and are illustrated by a wide range of examples.

The preparations include a series of inorganic compounds, and a number of organic compounds which result from the electrolysis of organic acids. The two last chapters deal with the electrolytic reduction and oxidation of organic compounds to which so much attention has been perid in recent years. Whilst electrolytic methods have scarcely been able as yet to compete with the older chemical methods of reduction and oxidation there can be no doubt that many special applications will be found in which the electric current will play the part of a new reducing or oxidising agent in bringing about changes that have hithertho been beyond the capability of the more generally used agents.

The book is well-printed and attractively presented and may be recommended without hesitation as a standard work on the subject with which it deals.

T. M. Lowry.

1321. Gautier, Henri et **Charpy,** Georges. — *„Leçons de Chimie à l'usage des élèves de mathématiques spéciales. 4ième Édition."* Un vol. grand in-8 de VI—522 pages avec 96 figures, Gauthier-Villars, Éditeur, Paris, 1905.

Quoique destiné d'après son titre à l'enseignement secondaire, ce livre se distingue par une méthode d'exposition rigoureuse et un souci constant d'exactitude. Les généralités qui constituent la partie la plus susceptible d'intéresser les physico-chimistes, y sont exposées avec détail et une grande précision.

Plus particulièrement encore il convient de citer les pages relativement nombreuses presqu'elles sont au nombre de plus de cinquante, qui traitent des transformations physiques et chimiques. Les auteurs y montrent l'application de la règle des phases aux différents systèmes; ils en donnent une idée parfaitement suffisante et tout à fait de nature à montrer aux élèves que la Chimie tend de plus en plus a être autre chose qu'un ensemble de faits sans liaison réelle.

C'est un progrès important relativement aux livres ordinaires d'enseignement chimique; il convient de le signaler. L'apparition de cette quatrième édition montre d'ailleurs le succès mérité rencontré par cet ouvrage. C. Marie.

1322. Schenck, R., Privatdozent d. Chemie u. Abteilungsvorsteher im chem. Inst. zu Marburg. — *„Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle.“* gr. 8 ^{0}, VIII u. 159 S. mit 86 Textfig. Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1905. 3,60 Mk.

Trotzdem vor nicht langer Zeit ein ausführliches Werk von O. Lehmann über flüssige Kristalle (Verlag von W. Engelmann in Leipzig) erschienen ist, hielt es der Autor der vorliegenden Broschüre nicht für überflüssig, das Bild von dem Verhalten dieser eigenartigen Körper dadurch abzuschliessen, dass er die von ihm selbst und von seinen Schülern ausgeführten quantitativen Messungen zusammenstellte und durch Beobachtungen von anderer Seite vervollständigte. Die wesentlichen Ergebnisse der Lehmannschen Untersuchungen sind ebenfalls in diese Monographie aufgenommen, um dieselben weiteren Kreisen zugänglich zu machen. Von besonderem Interesse sind die kritischen Erörterungen über die Beschaffenheit des Versuchsmaterials und über die Homogenität der kristallinischen Flüssigkeiten. Die Gründe, welche gegen die Hypothese von G. Quincke und gegen die sog. Tammannsche Emulsionshypothese vorgebracht werden, sind durchaus überzeugend; sämtliche Prüfungen, denen die absolut reinen kristallinischen Flüssigkeiten unterworfen wurden, führen zu dem übereinstimmenden Ergebnis, dass dieselben als homogene selbständige Phasen zu betrachten sind, und dass das trübe Aussehen weder durch Suspensionen noch durch Emulsionen bedingt wird.

Ferner werden ausführlich geschildert die Eigenschaften der Schmelz- und Klärungspunkte; der Einfluss fremder Zusätze auf letztere verdient besonderes Interesse, ebenso die Wärmetönungen beim Verflüssigungs- und Klärungspunkt, sowie die Untersuchungen über die isomorphen Mischungen flüssiger Kristalle.

Die beiden letzten Kapitel befassen sich mit vergleichenden Messungen an den kristallinischen und isotropen Flüssigkeiten (Zähigkeit, Dielektrizitätskonstante usw.), sowie mit den mikroskopischen Untersuchungen von O. Lehmann; auch hier ist eine Fülle von interessanten Beobachtungen zusammengetragen, z. B. die Rotation und Drillung der Kristalltropfen sowie das Verhalten der letzteren im Magnetfelde.

Die Ausstattung des Werkes ist sehr zufriedenstellend, namentlich die Wiedergabe der schönen Photogramme von Lehmann, obwohl man mitunter das Fehlen von Farben vermisst. Wedekind.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. Oktober 1905. No. 20.

Physik.

1323. Boltwood, B. B. — „*The Origin of Radium.*“ Phil. Mag. (6), 9, p. 599—613, 1905.

The author has previously shown that the quantities of uranium and radium which occur together in certain minerals are directly proportional to one another. This is confirmed by analyses of twenty-two separate samples comprising twelve distinct mineral species.

The relative amounts of radium are determined by measuring the activity of the maximum or equilibrium quantity of radium emanation produced by equal weights of the samples. Details are given of the analytical determination of the uranium in the minerals, the method used being a modification of that described by Brearley (Analytical Chemistry of Uranium, 1903).

The content of uranium varied from 75 to 0,3 per cent, and the ratio of total activity to quantity of uranium is remarkably constant. The only possible conclusion is that uranium is the parent of radium. That thorium has no part in the production of radium is proved by the fact that the radium-uranium ratio in the thorites, which contain about 50 per cent of thorium, is the same as in carnotite and uranophane, where the amount of thorium is not over a few hundredths per cent.

It may be noticed that the analyses of monazite showed the presence of uranium, monazite from North Carolina 0,38 per cent: from Norway 0,37; from Brazil 0,33, from Connecticut 0,28 per cent. The presence of uranium and radium in monazite affords a plausible explanation of the occurrence of helium in this mineral.

Some preliminary experiments indicate that the highly emanating minerals contain a smaller proportion of polonium and radio-lead than is present in the minerals having a low emanating power.

The minerals gummite, thorogummite, and uranophane which owe their formation to the action of percolating water on uraninite, showed no deficit in the quantity of radium present; apparently the percolating water had not removed radium, the possibility of which has been suggested by Rutherford.

Appreciable quantities of lead were found in all the minerals in which it was tested for, with the exception of a sample of uranophane, which was the youngest of the compounds, from a geological standpoint; this is what might be expected if lead were one of the final, inactive, products of the disintegration of uranium.

The North Carolina uranium minerals are found in a formation (pegmatitic dyke) in which no true lead minerals have been identified.

W. W. Taylor.

1324. Eve, A. S. — „*The Properties of Radium in Minute Quantities.*“ Phil. Mag. (6), 9, p. 708—712, 1905.

The author has made experiments to test the results of Voller, who found that radium distributed on a plate and exposed to the air, disappeared or decayed in a few days or weeks. The present experiments do not give results in agreement with those of Voller, but agree with the generally

accepted theory of radioactivity, — thus Voller found that 16^{-3} milligrams, distributed over 1 · 2 sq. cm., disappeared in 26 days, whereas the author found no change in the case of 10^{-6} milligrams spread over 76 sq. cms., though an effect of 2 to 3 per cent could have been detected. Again, Voller found that when the quantity of radium is increased one-thousand fold, the activity increased between 3 and 4 times, whilst in the present experiments the activity was increased 800 times.

Thus the activity is at least approximately, if not accurately, proportional to the mass present, and no disappearance can be detected in a closed vessel. Voller's results, therefore, cannot be due to the decay of the radium activity, but may indicate a dissipation of the radium from the plate.

A Note by Professor E. Rutherford is appended to the paper in support of the above results. A solution of radium bromide containing 10^{-6} mg. per c. c. was made up a year ago, and was preserved in a stoppered bottle. The quantity, measured by the amount of emanation produced by it, has not sensibly altered in the course of the year. Further, a quantity of 10^{-9} gm. of radium bromide, spread over a surface of 10 sq. cms. is too small to form a layer of molecular thickness; is must form small crystals deposited irregularly over the surface, and would not be firmly held to the plate, and so gradually escape from it.

W. W. Taylor.

1325. Rutherford, E. and **Barnes,** H. T. — *„Heating Effect of the γ Rays from Radium.“* Phil. Mag. (6), 9, p. 621—628, 1905.

The heating effect of radium and its radioactive products is generally considered to be due to the bombardment of the active matter by the stream of α particles which are continually thrown off, whilst the energy of the β particles emitted from Radium is only a fraction of the energy of the α particles. Paschen had come to the conclusion, however, that if Radium is surrounded by a sufficient thickness of metal to absorb all the γ rays, it gave out heat at the rate of 226 g calories per hour i. e. the heating effect of γ rays is greater than that of α rays.

By means of the differential air calorimeter previously employed to measure the heating effect of radium emanation, the authors have redetermined the amount of heat given out when the radium bromide is surrounded by cylinders of metal. They conclude that the γ rays contribute only a very small fraction of the total heat emission of radium, and that the apparent increase observed by Paschen must be explained by other causes. The small heating effect of the γ rays, compared with that due to the α rays, is in agreement with calculation based on the relative amount of ionization produced by the rays. The results of the investigation, combined with those given in the previous paper show that the heating effect of radium is largely due to the bombardment by the α particles expelled from its own mass.

(Paschen [Phys. ZS., VI, p. 97, 1905] has stated that the ice calorimeter, which was used in his investigation, has been found quite unsuitable to measure such small quantities of heat with accuracy.)

W. W. Taylor.

1326. Slater, J. M. W. — *„On the Excited Activity of Thorium.“* Phil. Mag. (6), 9, p. 628—644, 1905.

The author has investigated the effects of heat and of the cathode ray discharge on thorium-excited activity. The cathode ray discharge causes a fall in activity of from 10 per cent to 20 per cent: the active

matter is volatilized, not destroyed, during the passage of the discharge. The effects of low pressure, strong local heating caused by the incidence of cathode rays, ultra-violet light, chemical action of the gases in the tube on the surface made active, chemical action on the active deposit itself, action of free ions formed during the discharge, secondary radiation of the nature of soft Röntgen rays were examined.

The two stages in the disintegration of thorium-excited activity, whose existence had been already indicated by theoretical considerations, are always present simultaneously on a surface which has been exposed to thorium emanation. The constituent with the slower rate of decay (half value in 11 hours) is the one first formed, and may be called thorium A. The thorium B formed from it, which is responsible for the radiation emitted, is the substance whose rate of decay is the more rapid one (half value in 55 minutes).

These two substances show differences in their properties by means of which they may be separated. They are both partly volatilized on exposure to the cathode-ray discharge, thorium B being more volatile than thorium A under these circumstances. The cause of the volatilization is an electrical one, being partly a direct action of the cathode rays, and partly a sputtering of the active matter, somewhat similar to that observed with metallic cathodes. Under the influence of heat, thorium A is more volatile than thorium B. The former constituent can be almost entirely removed by keeping an active wire for a few minutes at a dull red heat. Nearly pure thorium B is then left on the wire, the activity of which decays to half value in about 55 minutes. W. W. Taylor.

1327. **Strutt,** R. J. — *„On the Radio-Active Minerals."* Proc. Roy. Soc., 76 A, p. 312, 1905.

This note confirms the conclusion given in the author's previous Paper on the same subject, that all thorium minerals contain uranium and radium. F. S. Spiers.

1328. **Marckwald,** W. — *„Über Aktinium und Emanium."* Chem. Ber., 38, p. 2264—2266, 1905.

Der Verf. beobachtete, dass aus Radiummutterlaugen gewonnene emanierende Edelerden sich nach bekannten Methoden zerlegen lassen in stark emanierendes Thorium- und wenig emanierendes Ceroxyd und Didym-Lanthanoxyd.

Da die Emanation bei verschiedenen Reinigungsmethoden stets dem Thorium folgte, so liegt also Aktinium vor. Es zeigte sich nach mehrmonatlichem Stehen, dass das Aktinium seine Wirksamkeit verlor, während das früher nicht emanisierende Didym-Lanthanoxydgemisch emanationsfähig wurde. Beim Zusammenlösen dieser emanierenden Edelerden mit inaktiv gewordenem Thoroxyd und neuerlichen Fällen durch Thiosulfat, zeigte sich, dass das gesamte Emanationsvermögen am Thor haftete, während das aus der Lösung zurückgewonnene Didymlanthanoxyd nur noch schwach aktiv war. Der Verf. erklärt dies so, dass dem Lanthan, — da Didym nach Giesels Untersuchungen indifferent ist — ein radioaktiver Stoff folgt, dessen Zerfallsprodukt ein zweiter in seinen chemischen Reaktionen dem Thorium nahestehender Stoff ist. Der letztere zerfällt weiter unter starker Emanation.

Auf Grund dieser Tatsachen vertritt der Verf. den Standpunkt, dass Aktinium und Emanium nicht identisch seien, sondern in einem genetischen

Zusammenhang stehen. Emanium, wenn man den dem Lanthan folgenden Stoff so bezeichnet, erzeugt das Aktinium, den dem Thorium folgenden stark emanierenden Stoff. R. Kremann.

1329. Ewers, P. — *„Die Spitzenentladungen in ein- und zweiatomigen Gasen."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 133—138, 1905.

Die hier vorliegende neueste quantitative Untersuchung der Spitzenentladung bezieht sich auf die einatomigen Gase Helium und Argon und die zweiatomigen Wasserstoff und Stickstoff, die alle, in Berücksichtigung der von Warburg gezeigten beträchtlichen fälschenden Einflüsse geringer Verunreinigungen, mit grösster Sorgfalt hergestellt und auch während eines Versuchs vollkommen rein gehalten wurden. Der benutzte Entladungsapparat bestand aus einem 7 cm weiten und 9 cm langen Glasrohr, welches am einen Ende zugeschmolzen war und hier eine Plattenelektrode aus vernickeltem Messing trug. In der Rohraxe stand ihr gegenüber in 3,5 cm Abstand eine kurze, sehr feine Platinspitze, die mit Hilfe einer zwanzigplattigen Influenzmaschine auf genau gemessene positive oder negative Spannung zu bringen war. Gemessen wurde dann mit einem Edelmannschen Spulengalvanometer die zwischen beiden Elektroden übergehende Elektrizitätsmenge bei weitgehender Variation des Gasdrucks — zwischen 720 und 50 mm Hg — und für die Temperaturen $+18^0$, -65^0 und -189^0 (flüssige Luft).

Zunächst ergab sich als Beziehung zwischen dem Druck und dem Minimumpotential, bei dem gerade eine Entladung einsetzt, bei konstanter Temperatur die Formel

$$M_n = C + (M_1 - C)\sqrt{\frac{p_n}{p_1}},$$

wo M_n der Wert des Minimumpotentials beim Druck p_n, M_1 derselbe bei dem Druck p_1 und C eine Konstante ist. Dieses Gesetz fand sich bei negativer Spitzenentladung überall bestätigt; dasselbe gilt für die positive Spitze bis auf einige Ausnahmen — z. B. war das positive Minimumpotential für Helium in dem Druckbereiche von 720 mm bis 340 mm vom Druck unabhängig; es hatte hier konstant den Wert 905 Volt.

Für die positive Spitzenentladung ergab sich weiterhin ein dem Röntgenschen Gesetz ähnliches, dass nämlich das Produkt aus dem Minimumpotential M und der Wurzel aus der mittleren freien Weglänge L, dividiert durch die Wurzel aus der Anzahl n der Atome im Molekül, also der Ausdruck

$$\sqrt{\frac{L}{n}} \cdot M = A,$$

für die untersuchten Gase bei konstantem Druck und Temperatur nahezu den gleichen Wert A hat. Mit abnehmendem Druck und mit abnehmender Temperatur steigt der Wert von A etwas.

Als Beziehung zwischen der übergehenden Elektrizitätsmenge i und der angelegten Spannung V zeigte sich das für die einatomigen Gase Helium und Argon allgemein gültige Gesetz

$$\sqrt{i} = c \cdot (V - M) + C'',$$

wo die Konstante c sich nahezu unabhängig erwies von der Temperatur, dagegen etwa umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Druck zunahm. Diese Tatsache gestattet, diese letztgefundene Formel in Beziehung zu setzen mit der früheren, welche einen Zusammenhang des Minimumpotentials mit molekularen Eigenschaften der Gase enthielt, unter Benutzung

der alten Erkenntnis, dass die freie Weglänge L eines Gases sich umgekehrt proportional dem Druck ändert. Es lässt sich dann nämlich setzen

$$i = k \cdot L \cdot (V - M)^2,$$

d. h. bei gegebener disponibler Spannung (V — M) ist die resultierende Stromstärke für die untersuchten einatomigen Gase bei Druckänderungen einfach der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle proportional.

Bei den zweiatomigen Gasen ist die soeben mitgeteilte Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung nur bei den tieferen Drucken und Temperaturen dieselbe, während in den anderen Fällen kleine Abweichungen bestehen, die wohl auf die Zusammengesetztheit der Molekeln dieser Gase zurückzuführen sind. Die Proportionalität der Stromstärke mit L bleibt aber trotzdem auch für zweiatomige Gase erhalten. A. Becker.

1330. Boltzmann, A. — „*Luftelektrische Beobachtungen auf dem Meere.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 132—133, 1905.

Der Verf. gibt nach Mitteilung mehrerer Beobachtungsstörungen einige Resultate bekannt, die er bei dem Versuch, die Luftladung und die Zerstreuung während einer Fahrt von Hamburg nach New-York zu messen, erhalten hat. Die Mittelwerte ergeben danach, dass die Luftladung und Zerstreuung für Elektrizitäten beider Vorzeichen mit dem Verlassen des Kanals stiegen. Am 25. und 27. August 1904, zwei trüben und teilweise stark nebeligen Tagen, waren beide sehr klein. Bei dem folgenden schönen Wetter bekamen Ladung und Zerstreuung hohe Werte. Die negative Luftladung, welche in der Nähe des europäischen Kontinents besonders gering war, verminderte sich wieder mit der Nähe des Landes. Von besonderem Interesse wäre es wohl gewesen, wenn der Verf. einen Zusammenhang der beiden untersuchten Faktoren unter sich und mit physikalischen Erscheinungen hätte auffinden können, wie es in gewisser Weise mit meteorologischen Daten geschah. A. Becker.

1331. Fenstel, R. — „*Über Kapillaritätskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen.*" Ann. d. Phys., 16, p. 61—92, 1905.

Der erste Teil der Arbeit enthält eine kritische Übersicht der seit 1893 veröffentlichten Untersuchungen über Kapillaritätskonstanten und daran anschliessend eine nähere Ausführung der von M. Cantor entwickelten Theorie und Methode des Maximaldrucks kleiner Blasen. Die Benutzung scharfer Kanten macht die Bestimmung nach dieser theoretisch exakt begründeten und bequem, sowie mit geringen Substanzmengen ausführbaren Methode ganz unabhängig vom Randwinkel. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem scharf abgedrehten verstellbaren Platinrohr, das einerseits mit einem Gasometer, andererseits mit einem Wassermanometer in Verbindung steht und in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht wird. Die Druckablesung am Manometer geschah mittelst Fernrohr.

Die mit Benzol als Testflüssigkeit und mit Platinröhrchen verschiedenen Durchmessers angestellten Versuche zeigen, dass die Methode gestattet, die Kapillaritätskonstanten mit der Exaktheit zu messen, welche die Anwendung des Fernrohrs oder Mikroskops zur Längenmessung zulässt.

Aus den im II. Teil mitgeteilten Versuchen an unterkühlten Flüssigkeiten geht hervor, dass die lineare Abhängigkeit der Kapillaritätskonstante von der Temperatur stetig durch den Schmelzpunkt hindurchgeht, dass also dieser kein singulärer Punkt für die Kapillaritätskonstante ist. Die untersuchten Substanzen waren Thymol, Phenol, o-Kresol und p-Toluidin.

Verf. teilt schliesslich noch eine Reihe von Kapillaritätsbestimmungen an Benzolderivaten mit, deren systematische Durchführung interessante Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Kapillaritätskonstante erkennen lassen. Es wurde gefunden, dass in allen Fällen der Substituent in der ortho-Stellung die grösste Kapillaritätskonstante, in der para-Stellung die kleinste gibt, während der meta-Stellung ein mittlerer Wert zukommt. Rudolf Schmidt.

1332. Kučera, G. — *„Eine Bemerkung zur Arbeit des Herrn R. Feustel ‚Über Kapillaritätskonstanten usw.'“* Ann. d. Phys. (4), 16, p. 789 bis 791, 1905.

Betrifft die Arbeit „Über die Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber“ (Ann. d. Phys., 11, p. 529 und 698, 1903), welcher von H. Feustel der Vorwurf gemacht wurde, dass „die gewonnenen Zahlen nicht als physikalische Konstanten gelten können“, da sie „einer exakten Grundlage entbehren.“ Diese Einwände werden an der Hand der in der Arbeit selbst enthaltenen Ausführungen zurückgewiesen. Autoreferat.

1333. Hulshof, H. — *„Erwiderung der Bemerkung von G. Bakker.“* Ann. d. Phys., 16, p. 188—192, 1905.

Der Verf. begründet eingehend gegenüber Herrn Bakker seine Prioritätsansprüche in bezug auf Untersuchungen über Oberflächenspannung.

Rudolf Schmidt.

1334. Bakker, G. — *„Antwort an H. Hulshof.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 584—588, 1905.

Durch van der Waals wurde der ordentl. Versammlung der naturphilos. Abt. d. kon. Akad. van Wet. zu Amsterdam am 29. Januar 1900 eine Arbeit H. Hulshofs über Oberflächenspannung vorgelegt. Später ist diese Arbeit erschienen in den Ann. d. Phys. am 30 Oktober 1900. Über diese Arbeit hat Bakker nach Anregung durch eine Äusserung Hulshofs eine Bemerkung gemacht.*)

Hulshof gab nun hierauf eine Erwiderung,**) welche in Hauptsache auf das Folgende niederkommt.

Hulshof verweist auf eine Mitteilung von Bakker an die kon. Akad. v. Wet. zu Amsterdam, 1899, und erkennt, dass Bakker verschiedene Werte für die Kohäsion bezw. in einer Richtung senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht gefunden hat, aber meint nun: „Bakker soll nicht gewusst haben, dass nun auch die Kohäsion in der kapillaren Schicht in verschiedener Richtung verschieden ist!“

(Bakker fand für die Kohäsion in der Kapillarschicht senkrecht zu ihrer Oberfläche:

$$S_1 = -\frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 - \frac{V^2}{\lambda}\right\}$$

und in der Richtung der Oberfläche:

$$S_2 = \frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2}\right\}$$

f und λ sind Konstanten der benutzten Potentialfunktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}.$$

*) H. Hulshof, Ann. d. Phys., 14, p. 609, 1904.

**) l. c. 16, p. 188.

V ist das Potential und dh ein Differential der Normale zur Oberfläche der Kapillarschicht.)

Bakker erklärt die sonderbare Äusserung von Hulshof dadurch, dass Hulshof zwei Sachen durcheinander wirrt. Bevor Bakker die Ableitungen der verschiedenen Ausdrücke für die Spannungen oder Kohäsionen bezw. senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht gibt, sagt er l. c.: „Berechnen wir nun aber erstens den Molekulardruck, d. h. die Kraft, mit welcher ein Säulchen der kapillaren Schicht mit dem Durchschnitt Eins in der Richtung nach der Flüssigkeit hin durch die Materie ringsum nach unten gezogen wird usw."

Diese Berechnung gab ihm den Ausdruck

$$a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2),$$

worin a die Konstante des Laplaceschen Molekulardrucks und ϱ_1 und ϱ_2 resp. die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes darstellen. Hierauf folgen nun die Berechnungen über die Spannungen oder Kohäsionen in der Kapillarschicht. Die vorhergehende Rechnung hat also nichts mit diesen Berechnungen zu schaffen und es hat wenig Sinn, wenn Hulshof also sagt: „An angeführter Stelle spricht Bakker gar nicht von Kohäsion,*) und wie aus der vorigen Seite derselben Abhandlung hervorgeht, war der Molekulardruck für ihn damals eine Grösse, die in allen Richtungen denselben Wert hat." Autoreferat.

1335. Christiansen, C. — *„Über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Potentialdifferenz."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 16, p. 382—397, 1905.

Das von Lippmann ausgesprochene Gesetz, dass die Oberflächenspannung von Quecksilber in Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten ganz allgemein von der Potentialdifferenz zwischen diesen abhängig sei, so dass derselben Potentialdifferenz dieselbe Oberflächenspannung zugehört, hat Verf. experimentell nachgeprüft. Er hält es nicht für wahrscheinlich, dass das Lippmannsche Gesetz allgemein gültig sei, findet aber durch seine Versuche das Gouysche Gesetz bestätigt, welches besagt, dass die Oberflächenspannung zwischen einem gegebenen Elektrolyten und verschiedenen (verdünnten) Amalgamen allein abhängig ist von der Potentialdifferenz, unabhängig von der Natur des im Quecksilber enthaltenen Metalles.

W. Kösters.

1336. Meslin, G. — *„Sur l'ionisation et le coefficient d'aimantation des solutions aqueuses."* C. R., t. 140, p. 1329—1332, 1905.

Le pouvoir magnétique d'une solution ne peut se calculer pour les sels fortement magnétiques en faisant la somme algébrique des pouvoirs magnétiques du solvant et du sel dissous.

Les solutions d'alcool donnent lieu à la même remarque; leur coefficient spécifique d'aimantation n'est pas toujours intermédiaire entre ceux de l'alcool pur et de l'eau. C. Marie.

1337. Biske, F. — *„Quarzkeilkolorimeter."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 16, p. 406—409, 1905.

An Stelle des Quarzplättchens am Kolorimeter wird ein Keil eingeführt, wodurch mehr Farbennüancen gewonnen werden.

W. Kösters.

*) Im Sinne von Maxwell sprach ich von Spannung.

Stöchiometrie.

1338. Bakker, G. — *„Untersuchungen über kritische Dichte und die Theorie von Andrews-van der Waals."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 15, p. 543—553, 1904.

Die Beobachtungen der Densität eines Körpers in der Nähe der Temperatur, wo der Meniskus verschwindet (Temperatur von Cagniard-Latour wollen wir sie nennen), und zwischen dieser Temperatur und der kritischen (bei welcher letzteren also die Densität im ganzen Gefäss denselben Wert hat) durch de Heen, Ramsay, Cailletet und Colardeau, Battelli, Guye, Dwelshauvers-Dery, Galitzine, Hagenbach, Kuenen, Villard und Teichner lehren, dass z. B. in einem Versuchsrohr von Natterer nicht zwei, sondern eine unendliche Zahl Phasen von verschiedener Densität nebeneinander gelagert sind. Ist das Versuchsrohr vertikal gestellt, so hat man also (auch abgesehen von der Wirkung der Schwere) unendlich viel horizontale Schichten, deren Densität allmählich vom unteren bis zum oberen Teil abnimmt. Ist das Versuchsrohr genügend lang, so kann über eine gewisse Strecke die Materie in dem unteren sowohl wie in dem oberen Teil praktisch homogen sein.

Zwischen A und B hat man also (Fig. 1) eine Übergangsschicht.

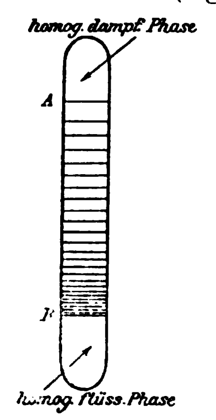


Fig. 1.

Oberhalb A und unterhalb B sind die Phasen praktisch homogen. Bakker fragt sich nun: hat man es hier mit einer besonderen Erscheinung zu tun oder hat man etwas Ähnliches bei jeder Temperatur unterhalb der kritischen? Er glaubt diese Frage in letzterem Sinne beantworten zu müssen, denn bei jeder Temperatur (unterhalb der kritischen) kann man die Kapillarschicht als eine unendliche Zahl Phasen zwischen den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf betrachten. Die einfachste Weise, wie man die kritischen Erscheinungen interpretieren könnte, wäre nach Bakker also, dass man sich diese Erscheinungen als eine starke Verbreiterung der Kapillarschicht vorstellte.

Der Verf. zeigt nun, dass diese letzte Auffassung nicht notwendig in Widerspruch steht mit den klassischen Theorien von Andrews, James Thomson und van der Waals.

Schon früher*) hat er, fussend auf die Theorien von Laplace und Gauss, gezeigt, dass die Kohäsionen in der Kapillarschicht abhängig von der

*) Abh. Konink. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, No. 1899.

Richtung sind und die Kohäsionen resp. in der Richtung der Schicht und senkrecht auf deren Richtung berechnet. Hieraus hat er einen Ausdruck für die Kapillarkonstante von Laplace abgeleitet.

Er adoptiert nun den Verlauf der theoretischen Isotherm nach James Thomson und findet eine Formel für die Dicke der Kapillarschicht, welche in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur sehr grosse Werte liefert und im kritischen Punkt selbst einen unendlich grossen Wert.

Während also bei niederen Temperaturen der Ausdruck für die Dicke h der Kapillarschicht Werte von derselben Grössenordnung gibt, wird h für die kritische Temperatur unendlich. Die einfachste Kurve, welche h in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen würde, konnte durch

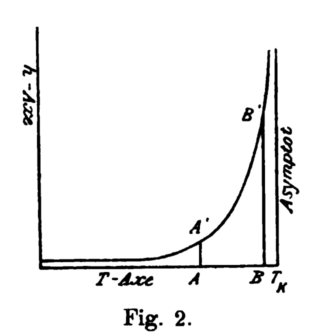


Fig. 2.

Fig. 2 dargestellt werden. Hat die Dicke der Kapillarschicht einen gewissen Wert AA′ erreicht, so wird die Densitätsänderung in der Kapillarschicht zu langsam, um von einer Diskontinuität zu reden, und der Meniskus verschwindet. Der Punkt A korrespondiert mit der Temperatur von Cagniard-Latour. Zwischen den Punkten A und B dehnt sich die Übergangsschicht allmählich aus und gibt Anlass zu den kritischen Erscheinungen.

Bemerkung. Die Formel, welche Bakker für die Dicke h der Kapillarschicht findet, ist:

$$h = \frac{6}{5\pi f} \frac{a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H},$$

f ist eine Konstante, a ist der Koeffizient des Laplaceschen Molekulardrucks, ϱ_1 und ϱ_2 sind die resp. Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes, während H die Laplacesche Kapillarkonstante bedeutet. Bei der kritischen Temperatur wird $\varrho_1 = \varrho_2$ und $H = 0$, also

$$\lim h = \frac{0}{0}.$$

Zufolge eines bekannten Satzes hat man nun

$$\lim h = \frac{6}{snf} \frac{\frac{d\,[a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2]}{dT}}{\frac{dH}{dT}}$$

Irrigerweise findet Bakker nun

$$\lim \frac{d\,[a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2]}{dT} = -\infty.$$

In Wirklichkeit ist aber

$$\lim \frac{d\,[a^2(\varrho_1 - \varrho_2)^2]}{dT} = 0.$$

Seine Schlussfolgerungen bleiben aber davon unberührt, denn in ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 610, 1904 und in Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 499, 1905 hat er exakte Beweise gegeben für die Unendlichkeit der Dicke der Kapillarschicht. Autoreferat.

1339. Bakker, G. — *„L'épaisseur de la couche capillaire."* Journ. de Phys., t. IV, p. 96—105, 1905.

Der Inhalt ist im wesentlichen derselbe wie der in „Untersuchungen über kritische Dichte und die Theorie von Andrews-van der Waals" (siehe Ref. No. 1008). Am Schluss sagt Bakker: „Bemerken wir, dass die Kräfte, welche wir durch den Versuch studieren, immer Kräfte zwischen Molekülkomplexen sind und dass niemals die Kraft zwischen zwei Molekeln gemessen ist. Der Widerspruch zwischen Versuch und Theorie ist also nicht notwendig eine Folge der Variation der Molekel. Um eine Brücke zu schlagen zwischen den Volumkräften und den Molekularkräften, muss man das Gesetz der Dichteverteilung um das Molekül herum kennen und nur für ein sehr verdünntes Gas gibt die Theorie Aufschluss. Für die Flüssigkeiten weiss man noch gar nichts.

Es scheint mir, dass die Theorie von Laplace mit seinen Kräften zwischen Volumelementen, welche sich nur durch ihre Densitäten von einander unterscheiden, genug dehnbar ist, um mit Hilfe der Thermodynamik viele Erscheinungen der sogenannten Molekularkräfte zu erklären. Ich glaube, dass es gut ist, so lange wie möglich festzuhalten an unveränderlichen Molekeln und die „Anomalien" zu erklären durch die Variation der Bewegungen und Konfiguration der Molekeln in den Volumelementen der klassischen Theorie. Autoreferat.

1340. Sutherland, W. — *„A Dynamical Theory of Diffusion for Non-Electrolytes and the Molecular Mass of Albumin."* Phil. Mag. (6), 9, p. 781—785, 1905.

The author has recently (Australian Association for the Advancement of Science, Dunedin, 1904) developed a purely dynamical theory of diffusion, in order to calculate from the data of diffusion the large molecular masses, for which the ordinary methods fail. The formula obtained made the velocity of diffusion of a substance through a liquid vary inversely as the radius a of its molecule, and inversely as the viscosity of the liquid; but, on applying it to the data for the coefficients of diffusion, D, the products aD, instead of being constant, diminished with increasing a, rendering extrapolation valueless. The formula for the coefficient of diffusion with C for the number of molecules in a gram-molecule is

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a C} \; \frac{1 + 3\,\eta/\beta a}{1 + 2\,\eta/\beta a}$$

R = the gas constant, and β = the coefficient of sliding friction if there is slip between the diffusing molecule and the solution. For a large molecule of solute moving amongst smaller ones of solvent, the slipping will be small and $\beta = \infty$; in the other extreme, slipping will occur. Thus, with ncreasing values of a, aD will diminish from the upper limit $RT/4\pi\eta C$

when α is small, to the lower limit $RT/6\pi\eta C$ when α is large. This is analogous to the behaviour of $B^{1/3}D$ obtained by experiment, B being the volume of the molecules in a gram-molecule of solute. For molecules of large radius the relation

$$10^6 B^{1/3} D = 21$$

may be held to be approximately true.

By means of it, the molecular mass of egg-albumin may be calculated from the value of $10^7 D = 7$, calculated by Stefan from Graham's data. This makes $B^{1/3} = 30$, and $B = 27000$. This is the volume of a gram-molecule of egg albumin.

Taking the limiting volume of a gram-atom of

$$C = 8, H = 4, N = 8, O = 6 \text{ and of } S = 18,$$

and the average percentage composition of egg albumin as

C 52,5, H 7,2, N 15,3, O 23,5 and S 1,5

the number of carbon atoms in the molecule is 1436, and the formula is

$$C_{1436}\ H_{2364}\ N_{359}\ O_{489}\ S_{15}$$

the molecular mass being 32814, which is a small multiple of the minima obtained by various chemical considerations. W. W. Taylor.

1341. Henry, Louis. — „*Sur la fusibilité dans la série des glycols normaux biprimaires* $(OH)CH_2-(CH_2)_n-CH_2(OH)$." Recueil Trav. Chim. d. Pays-Bas etc., Bd. 24, p. 184—190, 1905.

Eine Betrachtung über die Schmelzpunkte der biprimären normalen Glykole. Die Glykole mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen zeigen ein regelmässiges Steigen der Schmelzpunkte. Ausserdem ein Vergleich mit den Schmelzpunkten der Säuren der Oxalsäurereihe.

G. L. Voerman.

1342. Naumann, A. und **Rücker,** A. — „*Über Löslichkeitsbeeinflussung des Silbernitrits durch Silbernitrat.*" Chem. Ber., 38, p. 2292—2295, 1905.

Die Verff. fanden in Übereinstimmung mit Nernst, dass die Löslichkeitsbeeinflussung von Silberacetat durch Natriumacetat, wie sie durch den Versuch ermittelt wurde, von den nach der Vant Hoffschen Gleichung berechneten Werten bedeutende Abweichungen zeigen.

Dieselben Abweichungen beobachteten die Verff. bei der Löslichkeitsbeeinflussung von Silbernitrit durch Silbernitrat, indem die Verff. vom schwer löslichen Silbernitrit annahmen, dass in Lösung praktisch dissoziiert sei. Den Grund dieser Abweichungen sehen die Verff., da Doppelsalzbildung unwahrscheinlich sei, darin, dass die Theorie der elektrolytischen Dissoziation im grossen ganzen ein annehmbares übersichtliches Bild von den beobachteten Erscheinungen gewährt, dass aber die gefundenen tatsächlichen Grössenbeziehungen keine so durchgreifende Übereinstimmung zeigen, um nicht das Hereinspielen noch anderer Umstände vermuten zu lassen.

R. Kremann.

1343. Abegg, R. und **Pick.** — „*Über Löslichkeitsbeeinflussung des Silbernitrits durch Silbernitrat.*" Chem. Ber., 38, p. 2571—2574, 1905.

Die Verf. zeigen, dass die von Naumann und Rücker (cf. vorig. Ref.) gefundenen Abweichungen der beobachteten Löslichkeitsbeeinflussung von Silbernitrit durch Silbernitrat von den theoretischen Werten nicht wie genannte Autoren annehmen in einer Unzulänglichkeit der Nernstschen Theorie zu suchen ist. Der Grund der Abweichungen liegt darin, dass die genannten Autoren für eine gesättigte Silbernitritlösung praktisch vollständige

Dissoziation annehmen. Dies trifft jedoch nach Versuchen der Verff. nicht zu. Die gesättigte Silbernitritlösung ist nur wenig mehr als zur Hälfte dissoziiert. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ist die Übereinstimmung der theoretischen und experimentell gefundenen Löslichkeit eine gute und lässt sich noch durch Berücksichtigung der Nichtvollständigkeit der Dissoziation des Silbernitrats verschärften. Die gleichen Verhältnisse sind die Ursache der Abweichung von der theoretischen Löslichkeitsbeeinflussung von Silberazetat durch Natriumazetat. Unter Annahme einer Dissoziation von 80 % bei der Sättigungskonzentration dürften sich die Tatsachen gleichfalls der Theorie gut anschliessen. R. Kremann.

1344. Benedicks, Carl. — *„Zur Kenntnis der kolloidalen Lösungen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 733—736, 1905.

In dem Gebiete der Metalllegierungen glaubt der Verf. eine feste kolloidale Lösung gefunden zu haben: der Troostit, ein Strukturbestandteil des Stahles, der zu vielen abweichenden Deutungen Anlass gegeben hat, erklärt sich zwangslos, wenn er aufgefasst wird als ein kolloidales Zwischenglied zwischen homogener fester Carbidlösung und eutektoidischer Mischung von Carbid und Eisen.

Upsala, Univ. Autoreferat.

1345. Bechhold, H. — *„Strukturbildung in Gallerten."* ZS. f. physik. Ch., Bd. 52, p. 185—199, 1905.

Durch Eindiffundieren von Lösungen in andere Lösungen, mit denen sie einen Niederschlag bilden, lassen sich Strukturen erzeugen, sofern eine der Lösungen fixiert ist, durch Filterpapier (Runge) oder Gelatine (Liesegang).

Verf. weist darauf hin, von welchem Interesse die Entstehung solcher geschichteter Strukturen für den Biologen sind. Er macht besonders auf die geschichteten Kiesel-, Horn- und Kalkgebilde bei Spongien (Schwämmen) und auf die geschichteten Kalkschalen perforierter Foraminiferen, der Muschel- und Schneckenschalen, auf die geschichtete Struktur des Knochengewebes der Wirbeltiere und auf die Frage der Intussuszeption bei pflanzlichen Gebilden, z. B. Schichtung der Stärkekörner, aufmerksam.

Verf. ist daher der Frage näher getreten, ob die Entstehung der von Liesegang beschriebenen geschichteten Strukturen lediglich, wie Ostwald annimmt, der Existenz einer metastabilen Phase zuzuschreiben sei, welche Rolle die bei der Reaktion entstehenden löslichen Salze spielen, und ob neben der Metastabilität nicht auch gewöhnliche Lösungsvorgänge in Betracht zu ziehen sind.

Bei seiner Untersuchung hat er sich in der Hauptsache auf die Reaktion zwischen Ammoniumbichromat, bezw. Ammoniumchromat und Silbernitrat beschränkt, da hier die Strukturen am schönsten auftreten, und daher anzunehmen war, dass die Verhältnisse am klarsten liegen.

Um auch Beispiele aus der Kolloidchemie zu bringen und Analoga heranzuziehen, die auch bei der lebenden Substanz eine Rolle spielen, hat er einige Versuche mit Eiweiss, bezw. eiweissartigen Körpern beigefügt. Es gelang ihm mit Eiweiss und Metaphosphorsäure, sowie bei der Präzipitinreaktion (Ziegen-Kaninchenserum) ähnliche geschichtete Strukturen zu erzeugen.

Verf. kommt auf Grund seiner Untersuchung zu folgenden Resultaten:

Die Strukturbildung in Gallerten ist eine Diffusionserscheinung, bei der folgende Faktoren eine Rolle spielen:

1. die Löslichkeit des Niederschlages in einem der vorhandenen oder sich bildenden Salze, z. B. die Löslichkeit von Silberchromat in Ammoniumsalzen. In den Gebieten, in welche das lösende Salz in genügender Menge eindiffundiert, wird sich kein Niederschlag bilden, in den anderen wird er sich ausscheiden.
2. Die Eigenschaft der Ionen, feinste Suspensionen oder kolloidale Lösungen auszuflocken, bezw. deren Ausflockung zu verhindern. Für die Ausbildung eines Niederschlages kommt es darauf an, welche Ionen das Übergewicht haben. Beispiel: Silberchromatstrukturen, Eiweissstrukturen mit Metaphosphorsäure.
3. Beeinflussung der Gelatine. Erniedrigung von deren Erstarrungspunkt durch eindiffundierende Substanzen (z. B. Nitrate) wird die Ausscheidung von Niederschlägen begünstigen, Erhöhung des Erstarrungspunktes (z. B. durch Sulfate) hindern.
4. Die Eigenschaft der Kolloide, sich nur in bestimmten Mischungsverhältnissen auszuflocken. Überwiegt der eine oder der andere Bestandteil, so bleiben beide gelöst (z. B. Präzipitin und Präzipitinogen).

Ist eine oder sind mehrere dieser Voraussetzungen gegeben, so lagert sich gewissermassen als „Verstärker“ über den ganzen Komplex der Erscheinungen die Bildung metastabiler Grenzen.

(Frankfurt a. M., Kgl. Inst. f. exper. Therapie). Autoreferat.

1346. Wildermann, Meyer. — *„Über die wahren und scheinbaren Gefriertemperaturen und die Gefriermethoden. (Antwort an Hrn. Hausrath).“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 16, p. 410—415, 1905.

Die Erwiderung umfasst eine Reihe Einzelausstellungen, deren Besprechung im Auszuge nicht möglich ist. W. Kösters.

1347. Zopellari, J. — *„Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. Studio dei non elettroliti in soluzione.“* (Elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum Brechungsvermögen. Studium der Nichtelektrolyte in Lösung.) Gazz. chim. It., 35, I, p. 355—368, 1905.

Zum systematischen Studium des optischen Verhaltens von in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Nichtelektrolyten wurden Lösungen von Naphtalin, Tymol, Kampher, Harnstoff und Rohrzucker in Benzol, Methylalkohol, Azeton und Wasser untersucht und gleichzeitig das kryoskopische Verhalten von einigen dieser Lösungen (nach den Versuchen anderer Forscher) betrachtet. Das molekulare Brechungsvermögen der einzelnen Stoffe für verschiedene Lösungsmittel und Konzentrationen zeigt nicht sehr beträchtliche Unterschiede und da diese mit Hilfe der elektrolytischen Dissoziation im vorliegenden Falle nicht zu erklären sind, könnte man an die Existenz von Molekularkomplexen denken. Aber nach den Daten der kryoskopischen Versuche sind diese Komplexe ganz unwahrscheinlich. Man könnte vielleicht eine für die verschiedenen Substanzen verschiedene spezifische Wirkung des Lösungsmittels annehmen, die in Beziehung zu den die Auflösung begleitenden Volumänderungen stehen könnte. Die Unterschiede könnten auch von keiner strengen Genauigkeit oder Anwendbarkeit der zur Rechnung gebrauchten Formeln abhängen. Sie sind jedenfalls so klein, dass sie vom stöchiometrischen Standpunkte als ganz unbedeutend zu betrachten sind.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ. M. G. Levi.



1348. Rimbach, E. und **Weber,** O. — *„Über Einwirkung anorganischer Substanzen auf die Drehung von Lävulose und Glukose."* ZS. f. physik. Ch., Bd. 51, p. 473—493, 1905.

Im allgemeinen üben nach Untersuchungen des Verf. die anorganischen Salze der verschiedensten Gruppen des periodischen Systems auf die Drehung der Lävulose und Glukose keinen bedeutenden Einfluss aus. So sind vor allem die Verbindungen des Arsens, Molybdäns, Urans und Wolframs, die bei aktiven Oxysäuren und Zuckeralkoholen eine Drehungssteigerung hervorrufen, in dieser Hinsicht wirkungslos.

Zirkonsalze und Hydroxyl abspaltende Salze bewirken unter Ausschaltung des Einflusses der Birotation Drehungssteigerung in stärkerem Masse und scheint die Geschwindigkeit dieser Reaktion der Hydroxylionenkonzentration proportional zu sein. Drehungssteigerungen besonders bei der Lävulose bewirken auch die Chloride der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems; ähnlich wirken die Verbindungen des Cers und Thors.

Ein und dieselbe anorganische Substanz beeinflusst die Drehung von Lävulose und Glukose einmal im gleichen, das anderemal in entgegengesetztem Sinne; meist ist die Lävulose empfindlicher als die Glukose.

Durch Zuckerzusatz sinkt die Leitfähigkeit der angewandten Salzlösung in den meisten Fällen. Manchmal, insbesondere bei Borsäure tritt eine Steigerung der Leitfähigkeit ein.

Das Sinken der Leitfähigkeit schreibt der Verf. einer Zähigkeitssteigerung zu, die entweder allein statthat, oder über die Wirkung nebenher eintretender Bildung von neuen Verbindungen superponiert.

Die Steigerung der Leitfähigkeit ist eben durch Bildung von neuen Verbindungen bedingt. Nach Ansicht des Verf. werden die meisten der beobachteten Drehungsänderungen nicht auf die Entstehung chemischer Verbindungen, sondern auf eine durch das Salz hervorgebrachte Beeinflussung des Dissymetriegrades des aktiven Molekel zurückzuführen sein.

R. Kremann.

Chemische Mechanik.

1349. Sackur, O. — *„Zur Kenntnis der Kupferzinklegierungen."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 2186—2196, 1905.

Zur Konstitutionsbestimmung der hygienisch wichtigen Bleizinnlegierungen hat sich der Verf. zweier Methoden bedient, der Angreifbarkeit durch Säuren und der Ausfällung der Metalle aus ihren Salzlösungen durch die Legierungen.

Die letztere Methode lässt sich ohne weiteres nur dann anwenden, wenn die beiden die Legierung bildenden Metalle in der Spannungsreihe einander so nahe stehen, dass sie sich gegenwärtig aus ihren Salzlösungen nur bis zu einem Gleichgewicht ausfällen.

Aus der Veränderung dieses Gleichgewichtes bei Anwendung von Legierungen statt der reinen Metalle, kann deren Lösungstension in der Legierung ermittelt werden.

Der Verf. bediente sich nun neben anderen der beiden erwähnten Methoden zur Erforschung der Kupferzinklegierungen. Da diese beiden Metalle in der Spannungsreihe so weit entfernt sind, dass das edlere durch das unedlere vollständig ausgefällt wird, so musste sich der Verf. eines Kunstgriffes bedienen. Die ausfällende Kraft ist gegeben durch:

$$\pi = \frac{RT}{2}\left(\ln\frac{C_1}{c_1} - \ln\frac{C_2}{c_2}\right),$$

wo C_1 und C_2 die Lösungsdrucke der beiden Metalle, c_1 und c_2 ihre Ionens konzentrationen bedeuten. Je kleiner der Logarithmus des Ionenverhältni-

$\frac{c_2}{c_1}$ ist, desto kleiner wird die treibende ausfällende Kraft π. Man kann nun durch Benutzung schwer löslicher Salze des edleren Metalles oder Zusatz von komplexbildenden Salzen, — Verdünnung der Lösung ist nicht zweckmässig — die Konzentration von c_2 derart herabsetzen, dass π gegen Null konvergiert. Ist so π verringert, versucht man statt durch das unedlere Metall durch die Legierung das edlere auszufällen. Tritt Ausfällung ein, dann ist die Lösungstension des unendleren Metalles in der Legierung C_1' noch gross genug, dass π positiv und daher

$$\ln\frac{C_1'}{c_1} > \ln\frac{C_2}{c_2}$$

ist. Tritt keine Ausfällung ein, dann ist

$$\ln\frac{C_1'}{c_1} \leqq \ln\frac{C_2}{c_2}.$$

Man kann also, da die Werte C_2, C_1 und C_2 bekannt sind, den Lösungsdruck C_1' der Legierung zwischen zwei Grenzen einschliessen und so angenähert berechnen.

Von den in der Literatur beschriebenen Verbindungen: $CuZn_2$, Cu_2Zn_3, CuZn und Cu_2Zn, konnte der Verf. mit Hilfe genannter Methode nur zwei chemische Verbindungen erkennen. Die Unstetigkeiten des Lösungsdruckes, sowie der Angreifbarkeit der Legierungen liegen jedoch nicht bei einfachen stoechiometrischen Verhältnissen. Dies hat den Grund darin, dass auch im festen Zustand ein ähnliches Dissoziationsgleichgewicht vorliegt, wie es vom Ref. in der Schmelze von organischen Molekularverbindungen nachgewiesen wurde.

Erst dann ist das Potential der Verbindung allein bestimmend, wenn die eine Spaltungskomponente nach dem Massenwirkungsgesetz durch die zweite, die in einem gewissen Überschuss da sein muss, praktisch vollständig zurückgedrängt ist. Jedenfalls existieren nur die Verbindungen CuZn und $CuZn_2$, wie auch aus dem Schmelzdiagramm, das vom Verf. aufgenommen wurde, ersichtlich ist. Letztere Verbindung bildet mit reinem Zink Mischkristalle.

R. Kremann.

1350. Schenck, R. und **Heller,** W. — „*Experimentelle Studien über die Vorgänge bei der Reduktion des Eisens.*" Chem. Ber., 38, p. 2132—2139, 1905.

Das totale Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure und freiem Kohlenstoff bei Gegenwart von Eisen ist ein zusammengesetztes.

Die umkehrbare Reaktion

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2$$

kommt zum Stillstand, wenn

$$\frac{p^2{co}}{p{co_2}} = \zeta \text{ ist.}$$

Die entstandene Kohlensäure wirkt auf das metallische Eisen, indem sich seinerseits das Gleichgewicht:

$$CO_2 + Fe \rightleftarrows CO + Fe$$

ausbildet, wobei

$$\frac{p{co}}{p{co_2}} = \eta \text{ ist.}$$

Der Gesamtdruck P des Gleichgewichtes ist gegeben durch

$$P = p_{CO} + p_{CO_2}$$

und die Gleichgewichtskonstanten ζ und η gehen durch Einführung des Wertes P über in:

$$\frac{p_{CO_2}}{P - p_{CO}} = \xi \text{ und } \frac{p_{CO^2}}{P - p_{CO}} = \eta.$$

Im Falle des totalen Gleichgewichts müssen beide Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein, wodurch sich P, der Gesamtdruck des Gleichgewichtes zu

$$P = \zeta \cdot \frac{1 + \eta}{\eta^2} \text{ ergiebt.}$$

Die Kenntnis des Druckes des totalen Gleichgewichtes ist von Wichtigkeit für den Hochofenprozess. Es wird nämlich Eisenoxydul von Kohlenoxyd in Gegenwart von Kohlenstoff nur dann reduziert, wenn der Gesamtdruck von Monoxyd und Dioxyd kleiner ist als der Druck des totalen Gleichgewichtes. Im umgekehrten Falle jedoch wird bei gleicher Temperatur Eisen reoxydiert unter Abscheidung von Kohle.

Die Verff. teilen nun eine Reihe von Messungen des Gleichgewichtsdruckes bei verschiedenen Temperaturen mit. Es wurde das Gleichgewicht von beiden Seiten her mit schöner Übereinstimmung erreicht.

Beim Hochofenprozess, bei dem wegen Anwesenheit von Stickstoff der Partialdruck nicht über 250 mm gehen kann, erfolgt deshalb Reduktion des Eisenoxyduls bei allen Temperaturen, bei denen der Gleichgewichtsdruck grösser als 250 mm ist, nach den Messungen der Verff. also bei Temperaturen über 695°.

Bei Anwesenheit von Mangan statt Eisen ist der Druck des totalen Gleichgewichtes sehr viel kleiner, manganhaltiges Eisen hat daher eine höhere „Reduktionsgrenze" als 695°. R. Kremann.

1351. Finkh, K. — *„Zur Ermittelung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen I."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 116—125, 1905.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Explosionsvorgänge hat gelegentlich zu günstigen Resultaten geführt, doch zeigen die Rechnungen, dass dies mehr dem Zufall zu danken war, so dass man aus jenen Versuchen nichts über die Beständigkeit des Gleichgewichtes bei der Abkühlung folgern darf.

Auch die Versuche des Verf. über die Wasserstoffsuperoxydbildung bei Knallgasexplosion und Stickoxydbildung aus Knallgas und Luft lassen erkennen, dass man nicht ohne weiteres die Einstellung eines der Explosionstemperatur entsprechenden Gleichgewichtes annehmen kann.

Nach thermodynamischen Betrachtungen war zu erwarten, dass bei der Explosionstemperatur von Knallgasgemischen Wasserstoffsuperoxyd in erheblichen Konzentrationen auftreten würde. Die entsprechenden Versuche zeigten aber, dass die auch nach sehr schnellem Abkühlen verbleibenden H_2O_2-Mengen sehr gering sind und von der Natur der Gefässwand abhängen, so dass also offenbar beim Abkühlen eine erhebliche Zerstörung von H_2O_2 stattfindet.

Die Stickoxydbildung bei der Explosion von Luft mit Knallgas bot von vornherein günstigere Bedingungen wegen des langsamen Zerfalles von NO bei hohen Temperaturen.

Die Versuche wurden in Explosionseudiometern ausgeführt. Es zeigte sich, dass die Menge des gebildeten Stickoxydes mit zunehmender Menge des beigemischten Knallgases, also mit der Temperatur steigt.

Ebenso wird durch erhöhten Druck die Stickoxydmenge vermehrt. Die Form der Kurven gleichen Druckes (Abszisse: Knallgasmenge, Ordinate: Stickoxydkonzentration) ist sehr ähnlich. Bei den Anfangsdrucken P wurden die folgenden Prozente NO gebildet:

95 Vol. Knallgas		120 Vol. Knallgas	
P^{mm}	$^0/_0$ NO	P^{mm}	$^0/_0$ NO
458	ca. 0,37	458	0,95
750	0,85	750	1,84
1270	1,40	1270	2,10
1614	1,77	1614	ca. 2,27

Da bei derselben Temperatur je nach dem Druck verschiedene Stickoxydmengen gebildet werden, so kann es sich hier nicht um Gleichgewichtskonzentrationen handeln, denn diese müssten vom Druck unabhängig sein. Demnach ist das Massenwirkungsgesetz auch auf diesen Explosionsvorgang nicht ohne weiteres anwendbar. Koppel.

1352. Nernst, W. — *„Zur Ermittelung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen II.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 126—131, 1905.

Die mehrfach ausgesprochene Annahme, dass die Zusammensetzung eines Gasgemisches nach der Explosion und Abkühlung dem Gleichgewicht bei der Explosionstemperatur entspräche, ist sehr unwahrscheinlich. Die Berechnung der beim Abkühlen eintretenden Verschiebung ist z. Z. unmöglich. Dagegen ist eine rechnerische Behandlung des Problemes ausführbar für den Fall, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht so gross ist, dass sich im Momente der Explosion das Gleichgewicht einstellt. Dieser Fall scheint beim Stickoxyd vorzuliegen.

Durch Anwendung der Prinzipien der chemischen Kinetik — allerdings unter verschiedenen Annahmen, deren Zulässigkeit erst das Resultat ergeben kann — lassen sich in diesem Falle nicht nur die am Schluss der Explosion gebildeten Stickoxydmengen, sondern daraus auch die Gleichgewichtskonstanten für die Explosionstemperaturen berechnen. Zwischen den berechneten Werten und den von Finkh (vgl. das vorstehende Ref.) gefundenen besteht gute Übereinstimmung, ebenso zwischen den hier und nach anderem Verfahren ermittelten Gleichgewichtskonstanten, so dass damit ein neuer Weg zur Ermittelung dieser Grössen gegeben wäre.

Eine andere Methode zur Bestimmung chemischer Gleichgewichte bei Explosionsvorgängen besteht in der Messung von Maximaldrucken der Explosion. Aus derartigen älteren Messungen berechnet der Verf. in Annäherung die Dissoziation des Wassers bei 2600° (abs.) zu 2,6 $^0/_0$, sowie eine Bildung von 6 $^0/_0$ H_2O_2 bei der Explosion von Knallgas bei 2600° (abs.). Koppel.

1353. Cain, C. J. — *„Zur Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze.“* Chem. Ber., 38, p. 2511—2517, 1905.

Im Gegensatz zu Schwalbe (cf. Ref. No. 1285, Bd. II), findet der Verf. in Übereinstimmung mit Hantzsch keinen besonderen Einfluss der freien salpetrigen Säure auf die Haltbarkeit der Diazolösungen. In Erweiterung seiner früheren Versuche (Journ. Chem. Soc., 81, 1412, 1902) teilt der Verf. mit, dass die Menge der überschüssigen Salzsäure keinen Einfluss

habe auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids, während beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung, die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung um so kleiner werden, je höher die der überschüssigen Konzentration Schwefelsäure ist.

Äquivalente Lösungen von Benzoldiazoniumchlorid, -Sulfat, -Nitrat und Oxalat (3 Mol.) zersetzen sich mit derselben Geschwindigkeit.

R. Kremann.

1354. Visser, A. W. — *„Een paar opmerkingen over auto-katalyse en de omzetting van γ-oxyzuren, met en zonder toevoeging van andere zuren, opgevat als ionenreactie."* (Einige Bemerkungen über Autokatalyse und die Umwandlung der γ-Oxysäuren, mit und ohne Zusatz von anderen Säuren, aufgefasst als Ionenreaktion.) Kon. Akad. v. Wet., Amsterdam, 1904—1905, p. 770—780.

Früher hat der Verf. (Diss. Amsterdam, 1904 oder ZS. f. physik. Ch., Bd. 52, p. 257) die veränderlichen katalytischen Einflüsse, welche in der Formel von Ostwald:

$$\frac{dx}{dt} = \left\{k_1 + \Sigma k f(x)\right\}(A - x)\ (B - x)$$

durch $\Sigma k f(x)$ angedeutet werden, durch Einführung eines richtigen Masses der Intensität des Katalysators angegeben. Jetzt wendet er dies auch auf Autokatalysen an, und versteht unter einer positiven Autokatalyse eine Zunahme, unter einer negativen eine Abnahme dieser Intensität beim Fortschreiten der Reaktion.

Zweitens meint der Verf., dass die Versuche von P. Henry über die Umwandlung von γ-Oxysäuren in Laktone (ZS. f. physik. Ch., Bd. 10, p. 111) nicht als Katalysen durch H-Ionen, sondern als Ionenreaktionen zu deuten sind zwischen H-Ionen und den Anionen der Oxysäure, wobei Gleichgewichte auftreten. Einige Versuche Henrys, nach dieser Annahme berechnet, geben eine gute Konstante.

G. L. Voerman.

1355. de Bruyn, B. R. — *„Eenige opmerkingen over het mechanisme der reactie, waardoor γ-oxyzuren in lactonen overgaan."* (Einige Bemerkungen über den Mechanismus der Reaktion, durch welche sich γ-Oxysäuren in Laktone verwandeln.) Chem. Weekblad, 1905, p. 557—563.

In dieser Abhandlung wird nachgewiesen, dass die Erklärung von Visser (s. vorsteh. Ref.) nicht in Einklang steht mit den Versuchsergebnissen Henrys. Insbesondere bleibt nach der Erklärung Vissers die Reaktionsbeschleunigung durch Säuren und die Verzögerung durch Salze der Oxysäure ganz unerklärt. In dieser Hinsicht ist die Erklärung Henrys als katalytische Reaktion vorzuziehen. Der Verf. bespricht weiter die Abhandlung von P. Henry (ZS. f. physik. Ch., Bd. 10, p. 111), er hat viele Tabellen neu berechnet und erhält teilweise Resultate, welche von denen Henris verschieden sind. Einige Ungenauigkeiten werden nachgewiesen.

G. L. Voerman.

1356. Engel, Hans. — *„Über das Zeit- und Fermentgesetz des Pankreassteapsins."* Hofm. Beitr., VII, p. 77—88. 1905.

Für die Fettspaltung durch das Pankreassteapsin (im Pankreatin) ist die sogenannte Schütz-Borissowsche Regel gültig, nach welcher die Verdauungsprodukte proportional sind den Quadratwurzeln aus dem Produkt von Verdauungszeit mal Fermentmenge. In den Versuchsreihen wird die Spaltungsgrösse

1. bei gleicher Zeit und steigenden Fermentmengen,

2. bei gleicher Fermentmenge und steigender Zeit und
3. bei Variation von Zeit und Fermentmenge

titrimetrisch bestimmt.

(Mediz. Univ.-Klinik, Giessen.) H. Aron.

1357. Becker, Georg. — „*Untersuchungen über das Zeitgesetz des menschlichen Labfermentes und dessen quantitative Bestimmung.*" Hofm. Beitr., VII, p. 89—119, 1905.

Das für die Gerinnung durch Kälberlab gültige Zeitgesetz, dass die Gerinnungszeiten den Labmengen umgekehrt proportional sind, lässt sich für das Parachymosin, das Labferment des menschlichen Magens, nicht bestätigen, da mit abnehmender Konzentration des Saftes eine unverhältnismässig langsame, schliesslich überhaupt keine Gerinnung mehr eintrat. $CaCl_2$- und Säurezusatz befördert die Fermentwirkung und beeinflusst zugunsten des Zeitgesetzes.

(Mediz. Univ.-Klinik, Giessen.) H. Aron.

Thermochemie.

1358. Muller, P. Th. et **Fuchs,** C. — „*Sur une méthode de détermination des chaleurs spécifiques des solutions. Chaleur moléculaire des bons et des mauvais électrolytes.*" C. R., t. 140, p. 1639—1641, 1905.

La méthode est la suivante: on fournit au liquide toujours la même quantité de chaleur au moyen d'une résistance traversée par un courant pendant un même temps. La résistance se compose d'un serpentin en verre rempli de Hg et plongeant entièrement dans la solution. Le nombre de calories q absorbées par le système était déterminé au moyen d'eau distillée.

Soient a le poids en eau du calorimètre etc., p le poids de la solution, c sa chaleur spécifique, Θ l'élévation de température corrigée (environ 2,6°), l'équation

$$(a + pc)\,\Theta = q$$

donne la chaleur spécifique de la solution, à la température de l'expérience.

Il résulte de ces études et de celles d'autres auteurs que la chaleur spécifique moléculaire des bons électrolytes varie dans de grandes proportions, avec la concentration, tandis que celle des électrolytes médiocres est à peu près constante. On peut en conclure que ces différences sont dues à l'hydratation qui va croissant avec la dilution, et que les ions s'hydratent en général beaucoup plus que les molécules neutres.

Autoréféré (P. Th. Muller).

1359. Berthelot, M. — „*Observations sur les méthodes employées en calorimétrie et spécialement sur la détermination de la chaleur de combustion des composés organiques.*" C. R., t. 140, p. 1497—1504, 1905.

Article de polémique publié en réponse au travail de Thomsen dans la ZS. f. physik. Chem., t. 51, p. 657, 1905. C. Marie.

1360. Clarke, B. M. — „*Bestimmung einiger Mischungswärmen.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 154—159, 1905.

Während bei der Methode, die bei der Mischung zweier oder mehrerer Flüssigkeiten auftretende Wärmetönung aus der Beobachtung der Temperaturänderung abzuleiten, die Kenntnis der spezifischen Wärmen des Gemischs und der einzelnen Komponenten erforderlich ist, fällt dies fort bei

direkter Messung der Wärmemengen mit Hilfe des Bunsenschen Eiskalorimeters. Der Verf. hat auf diese Weise die Wärmetönung bei der Mischung von: Äthylalkohol-Wasser, Propylalkohol-Wasser, Anilin-Xylol, Chloroform-Äther, Chloroform-Xylol, Amylalkohol-Xylol und Alkohol-Amyläther ermittelt und ihre Abhängigkeit vom Prozentgehalt in Kurven angegeben, die alle bei ungefähr 50—60 Gewichtsprozenten der einen Flüssigkeit, entsprechend 40 bis 50 Prozent der anderen Flüssigkeit ein Maximum zeigen. Gleichzeitig liess sich in einigen Fällen annähernd die Grösse der bei der Mischung auftretenden Volumenänderung aus den spezifischen Gewichten von Komponenten und Mischung bestimmen, wobei das wohl als nur zufällig zu bezeichnende Resultat erhalten wurde, dass die Kurven für die Wärmetönung und diejenigen für die Volumenänderung eine grosse Ähnlichkeit miteinander zeigen; das Maximum liegt bei beiden fast genau an derselben Stelle.

A. Becker.

Elektrochemie.

1361. Krüger, M. — *„Die Elektrochemie im Jahre 1904."* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 57—59, 1905.

Fortschritte der Pyroelektrochemie im letztverflossenen Jahre.

E. Abel.

1362. Schäfer, H. — *„Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen I. Das Oxalation."* (Bearbeitet von R. Abegg.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 293—323, 1905.

Die direkte Bestimmung der Elektroaffinität aus den Potentialen ist für Anionen meist nicht möglich, so dass man auf das Studium von Löslichkeiten und Komplexbildungstendenz angewiesen bleibt. Deren systematische Anwendung soll hier für das Oxalation durchgeführt werden.

I. Qualitative Übersicht über Löslichkeits- und Komplexbildungsverhältnisse der Oxalate.

Es werden zahlreiche Literaturangaben über die Metalloxalatkomplexe zusammengestellt und nach eigenen qualitativen Versuchen des Verf. ergänzt. Zahl und Stabilität der existierenden Komplexe ist gross; das Oxalation hat demnach geringe Elektroaffinität.

II. Der Kupferoxalkomplex.

Kaliumkupferoxalat — das schwerlöslichste der Alkalikupferoxalate — tritt als 4- und 2-Hydrat auf, von denen das erstere — dunkelblaue Nadeln — bei allen erreichbaren Temperaturen labil ist; zwischen 25—50° befindet sich das Salz im Umwandlungsintervall, dessen Endpunkt durch Löslichkeitsbestimmungen nicht aufgefunden werden konnte.

In Ammonkupferoxalatlösungen wandert Cu nur zur Anode. $Cu(OH)_2$ gibt mit Ammonoxalat eine basische Lösung.

Beim Sättigen von Ammonoxalatlösungen mit CuC_2O_4 bleibt der Gefrierpunkt unverändert, das Leitvermögen sinkt etwas. Aus Potentialmessungen mit Elektroden dritter Art an Lösungen, die in bezug auf $(NH_4)_2C_2O_4$ und CuC_2O_4 verschiedene Konzentration zeigten, ergab sich, dass in den Ammonkupferoxalatlösungen der Komplex $Cu(C_2O_4)_2''$ enthalten ist.

III. Das Silberoxalat: Seine Löslichkeit. Das Silberchromatgleichgewicht. Die Dissoziation der Oxalsäure und ihrer Salze.

Aus Potentialmessungen einer mit Silberoxalat depolarisierten Silberelektrode in Lösungen verschiedener C_2O_4''-Konzentration gegen Ag-Elektrode

in bekannten Ag-Lösungen ergab sich das Löslichkeitsprodukt des Silberoxalates zu $1{,}03 \cdot 10^{-11}$; demnach können sich $2{,}74 \cdot 10^{-4}$ Mole Ag als Oxalat in Wasser lösen.

Indem nun die Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in Kaliumoxalatlösung wechselnder Konzentration (Bodenkörper AgC_2O_4 und Ag_2CrO_4) bestimmt wurde, liess sich aus dem Löslichkeitsprodukt des Silberoxalates die gleiche Grösse für Ag_2CrO_4 zu $2{,}64 \cdot 10^{-12}$ feststellen.

Die durch Silberoxalat depolarisierte Silberelektrode wurde auch dazu benutzt, um durch Vergleichung der Potentiale, die sie in Lösungen von bekannter und von unbekannter C_2O_4''-Ionenkonzentration zeigt, die Ionenkonzentrationen in letzteren festzustellen, wodurch Aufschlüsse über die Dissoziationsvorgänge in der Oxalsäure und den sauren Oxalaten erhalten wurden. Die Ergebnisse der recht komplizierten Berechnungen werden vom Verf. folgendermassen zusammengefasst:

Fügt man zu neutralem Oxalat freie Oxalsäure, so wird diese fast quantitativ unter Bildung von Bioxalationen addiert.

Fügt man mehr Säure hinzu, als den Oxalationen äquivalent ist, so entstehen in verdünnten Lösungen aus dem Überschuss fast vollständig $H^{\cdot}$- und weitere Bioxalationen; dies entspricht der erheblichen Stärke der Oxalsäure. Eine Bildung von Komplexen, z. B. Tetroxalationen in erheblichem Masse kann nicht angenommen werden.

IV. Die Eisenoxalatkomplexe.

a) Ferrooxalat. Aus Bestimmungen der Löslichkeitserhöhung von Ferrooxalat in Kaliumoxalatlösungen, die experimentell ziemlich schwierig waren, war zu folgern, dass dem komplexen Anion die Formel $Fe(C_2O_4)_2''$ zukommt; seine Bildungskonstante ist etwa

$$K = 0{,}7 \cdot 10^{5}.$$

b) Ferrioxalat. In einer Lösung von $Fe_2(C_2O_4)_3$ ist das Ferrisalz der Ferrioxalsäure vorhanden, wie Überführungsversuche zeigen. Das Leitvermögen von Oxalsäure wird durch Ferrioxalat, das des letzteren durch Oxalsäure erhöht, indem sich die stärker als Oxalsäure dissoziierte Ferrioxalsäure bildet. Gefrierpunktsbestimmungen von $Fe_2(C_2O_4)_3$ sprechen für Dissoziation in $Fe^{\cdots}$ und $Fe(C_2O_4)_3'''$.

Koppel.

1363. Landsteiner, K. — *„Bemerkung zur Mitteilung von Jean Billitzer: Theorie der Kolloide. II.“* ZS. f. physik. Chem., 51, p. 741—742, 1905.

Verf. bemerkt, dass Billitzer in seiner Mitteilung es unterlassen habe, auf die Urheberschaft der von Landsteiner in Gemeinschaft mit v. Jagič vorgeschlagenen und mehrfach angenommenen Analogisierung der Immunkörperverbindungen mit den Adsorptionsverbindungen der anorganischen Kolloide hinzuweisen.

F. Warschauer.

1364. Stavenhagen, A. — *„Über die Oxydation des Luftstickstoffs im Hochspannungsflammenbogen.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 2171—2177, 1905.

Der Verf. verwendete als Stromquelle bei seinen Versuchen einen Funkeninduktor von 33 cm Funkenlänge, der nebst Wehnelt-Unterbrecher an ein Gleichstromnetz von 110 Volt angeschlossen war. Durch nicht all zu weites Entfernen zweier an die sekundären Klemmen des Induktoriums angeschlossener Metallstäbe tritt ein büschelförmiger fahler Lichtbogen auf,

der für die Oxydation des Stickstoffs allein zweckdienlich ist, während eine disruptive Funkenentladung, wie sie bei weiterer Entfernung der Elektroden statthat, keine Oxydation bewirkt. Die Menge der entstandenen Stickoxyde wurde durch Auffangen in titriertem Alkali festgestellt. Es ergab sich, dass die Stromausbeute an Stickoxyd mit der Luftdurchströmungsgeschwindigkeit wächst, bei einer solchen von ca. 180 l in der Stunde ihr Maximum erreicht und dann bei weiterer Steigerung der Luftdurchströmungsgeschwindigkeit wieder rasch abnimmt. Bei einer Geschwindigkeit von 500 l in der Stunde beginnt die Ozonbildung und die Oxydation des Stickstoffs hört dann fast vollständig auf. Bei einer Geschwindigkeit von 800 l hören die Flammenbogen auf und es erfolgt disruptive Funkenentladung.

Trotz vorsichtiger Kondensation selbst mit flüssiger Luft gelang es dem Verf. nicht, vollständige Kondensation der Oxydationsprodukte herbeizuführen, weshalb der Verf. vermutet, dass es sich hier um Bildung bisher unbekannter, ausserordentlich flüchtiger Stickoxyde handelt.

Versuche, Ozon als Oxydationsmittel für die gebildeten niederen Oxyde des Stickstoffs zu verwenden, gaben ungünstige Resultate.

R. Kremann.

1365. Westhaver, I. B. — *„Über das Verhalten von Anoden aus Iridium, Platin und Rhodium bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.“* ZS. f. physikal. Chem., Bd. 51, p. 65—94, 1905.

Anoden aus Pt, Rh und Ir in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 verhalten sich verschieden. Bei grösseren Stromdichten ist von ihnen Ir am wenigsten polarisierbar, Rh nimmt eine mittlere Stelle ein, für kleinere Stromdichten scheint Pt schwerer polarisierbar zu sein als Iridium. Aufgebrannte Elektroden aus Iridium stellen sich bei nicht allzu kleinen Stromdichten von allen am schnellsten auf einen stationären Zustand ein. Die Zersetzungskurven von Pt und Pt-Mohr zeigen starke Hysteresis. Die E.K. der H_2-O_2-Kette stellt sich an mit Ir-Mohr überzogenen aufgebrannten Ir-Elektroden in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur von oben und von unten auf 1,06 Volt ein. An platinierten Elektroden wurde ein vorübergehendes Anwachsen der E.K. auf ca. 1,1 Volt beobachtet. Vollständig in die Flüssigkeit eintauchende Sauerstoffelektroden ergaben selbst bei dauerndem Durchleiten von Sauerstoff nur ca. 0,9 Volt. Aus dem Vorhandensein, resp. der Lage von Stellen starker Krümmung, sogenannten Knickpunkten, in den I—e-Kurven allein darf auf die Natur von Vorgängen an den Elektroden nicht geschlossen werden, da die Elektrodenspannung, welche der stärksten Krümmung (dem Knickpunkt) entspricht, von dem Massstabe der Zeichnung (resp. der Empfindlichkeit des Strommessers) abhängt. Iridiummohrelektroden eignen sich vermöge ihrer kleineren Polarisierbarkeit zu Leitfähigkeitsmessungen mittelst Wechselstrom und Telephon.

(Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.) F. Warschauer.

1366. Pannain, Ernesto. — *„Elettrolisi delle imidi.“* (Elektrolyse der Imide.) Gazz. chim. ital., XXXV, II, p. 94—100, 1905.

Nach einer historischen Übersicht über die Elektrolyse organischer Säuren beschreibt Verf. einige Versuche zur Elektrolyse von Kaliumsalzen des Phtalimids und des Succinimids.

Bei der Elektrolyse des ersteren entsteht Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$.

Aus dem Succinimidkalium scheidet sich bei längerer Stromwirkung

an der Anode Bernsteinsäure ab, während an der Kathode Ammoniakgas auftritt. Die Imide erleiden demnach folgende Veränderungen:

$$R\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH + H_2O = R\langle{}^{CONH_2}_{COOH}.$$

Es bildet sich infolge der Hydrolyse eine Amidosäure, die ihrerseits durch Wasseraufnahme in das Ammoniumsalz einer Dikarbonsäure übergeht.

$$R\langle{}^{CONH_2}_{COOH} + H_2O = R\langle{}^{COONH_4}_{COOH}$$

Bei der Elektrolyse derartiger Ammoniumsalze scheidet sich Ammoniak an der Kathode ab, während an der Anode unter Umständen die Dikarbonsäure auskristallisiert.

Parma, Istituto di chimica. H. Grossmann.

1367. **Coppadoro,** A. — „*Elettrolisi con correnti alternate. I. Elettrolisi dei cloruri alcalini.*" (Elektrolyse mit Wechselstrom. I. Elektrolyse der Alkalichloride.) Ann. Soc. chim. di Milano, 11, H. 4, 1905.

Es wurden NaCl- und KCl-Lösungen mit dem städtischen Wechselstrom von Mailand (42 Perioden pro Sekunde) in Beziehung auf die Bildung von Hypochloriten elektrolysiert. Nur bei einer Stromdichte von mindestens $\frac{50 \text{ Amp.}}{1 \text{ qdm}}$ (Temperatur 15—30°) beobachtet man eine deutliche Zersetzung der Elektrolyte. Mit Hilfe grösserer Stromdichte erhält man eine gewisse Menge Hypochlorit; in einigen Fällen auch etwas Chlorat. Es entwickelt sich Wasserstoff und nur nach längerer Zeit Sauerstoff; nur im ersten Augenblick entwickeln sich Spuren von Chlor. Die Platinelektroden lösen sich teilweise in dem Elektrolyten, bei KCl bildet sich Platinmohr und K_2PtCl_6, bei NaCl ist nur Platinmohr zu sehen. Bei nicht zu hohen Stromdichten werden die Elektroden platiniert, und bei vollständiger Platinierung bildet sich kein Hypochlorit mehr, sondern es wird durch das Platinmohr katalytisch in KCl und O_2 zersetzt. Während der Elektrolyse nimmt die Klemmenspannung infolge der Platinierung und der daher verminderten Polarisation ab. Wendet man Graphitelektroden an, so ist es nötig, mit mehr als $\frac{1000 \text{ Amp.}}{10 \text{ qdm}}$ zu elektrolysieren, um eine deutliche Menge Hypochlorit zu bekommen.

Mailand, Elektrochem. Inst. des Polytechnikums.

M. G. Levi.

Photochemie einschl. Photographie.

1368. **Trautz,** M. und **Schorigin,** P. — „*Über Chemilumineszenz.*" ZS. f. wiss. Photogr. u. Photochemie, Bd. III, p. 121—130, 1905.

Mit Pyrogallol entwickelte Bromsilbergelatineplatten leuchten beim Eintauchen in Alaunlösung, wenn man das Pyrogallol oberflächlich abgespült hat. Dies bemerkten schon Lenard und Wolf. Hieran anschliessend untersuchten die Verff. die Lumineszenz bei Oxydation von Aldehyden, Phenolen und Aldehyd-Phenolgemischen. Zwischen Leuchtintensität und Reaktionsgeschwindigkeit zeigte sich annähernder Parallelismus. Als Oxydationsmittel dienten Luftsauerstoff, Hydroperoxyd, Natriumsuperoxyd. Die Lumineszenz trat nur in alkalischer, neutraler oder sehr schwach saurer

Lösung auf, entsprechend dem Parallelismus zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Leuchtintensität. Es wurde versucht, diesen Parallelismus messend zu verfolgen bei der Oxydation von Pyrogallol und Formaldehyd mit Hydroperoxyd, bei der Oxydation von Amarin in äthylalkoholischem Natron mittelst Luftsauerstoff, bei der Oxydation von Phosphor in Eisessig, doch ohne Erfolg.

Immerhin war zu konstatieren, dass die Beziehung annähernd gilt; ferner, dass ein Phenol um so heller leuchtet, je mehr Hydroxylgruppen es enthält. Bei Tannin ist die Lumineszenz so hell, dass man sie noch bei Oxydation von 0,002 g wahrnimmt, bei Pyrogallol ist sie sogar noch bei Anwendung von nur 0,00005 g wahrnehmbar.

Gleichzeitige Oxydation von Aldehyden und Phenolen erzeugt weit helleres Leuchten, als es die Komponenten einzeln hervorbringen. Es dürfte sich hier um Beschleunigung der Oxydation handeln.

Autoreferat (Trautz).

1369. Fritsch, C. — „*Das Bogenspektrum des Mangans.*" Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 793—837, 1905.

In vorliegender Arbeit wird das Bogenspektrum des Mangans so genau, wie es mit den zur Zeit vorhandenen apparativen und methodischen Hilfsmitteln möglich ist, festgelegt. Die zu den Bestimmungen ausgemessenen photographischen Aufnahmen wurden mit einem grossen Rowlandschen Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius hergestellt, und als Normalen für die Wellenlängenberechnung wurden durchweg in das auszumessende Spektrum mit hineinphotographierte Eisenlinien benutzt, und zwar zwischen 2300 und 4494 Å.-E. die neubestimmten Kayserschen Normalen und von hier ab nach Rot hin 17 von Perot und Fabry festgestellte Eisenlinien des Bogens. Da die ersteren Normalen auf dem von Rowland angenommenen Wert für die D_1-Linie beruhen, während die letzteren an den von Michelson gefundenen Wert 5085,824 Å.-E. für die grüne Kadmiumlinie angeschlossen sind, so wurde zur Wahrung der Einheitlichkeit eine Umrechnung der Wellenlängen, die auf die Perot- und Fabryschen Bestimmungen aufgebaut waren, auf die Kayserschen Normalen vorgenommen.

A. Becker.

1370. Schaefer, Cl. — „*Über das ultrarote Absorptionsspektrum der Kohlensäure in seiner Abhängigkeit vom Druck.*" Ann. d. Phys., 16. p. 93—105, 1905.

Die Untersuchungen geben die Entscheidung in der Frage, ob die Absorption eines Gases allein abhängig ist von der Anzahl der Moleküle, oder ob es auch auf deren physikalischen Zustand, ihre Dichte, ankommt. Die Versuchsanordnung war die folgende: die von der Lichtquelle (Nernstlampe) ausgehenden parallel gemachten Strahlen durchsetzen der Reihe nach ein Diaphragma, das durch Steinsalzplatten verschlossene eiserne Absorptionsrohr, und ein zweites Diaphragma. Darauf fallen sie auf einen Hohlspiegel, der auf dem Spalt des mit Steinsalzprisma versehenen Spektrometers ein reelles Bild der Lichtquelle entwirft. Die Messung der Strahlungsenergie geschah mit Hilfe einer Rubensschen Thermosäule.

Die im Spektralgebiet von 1—6 μ und im Druckbereich von 1 bis 4 Atmosphären durchgeführten Beobachtungen zeigen deutlich, dass mit höherem Druck eine Verbreiterung der Absorptionsstreifen und eine Vergrösserung der Maximalabsorption eintritt. Eine blosse Vergrösserung der Schichtdicke der Kohlensäure liess diese Erscheinung nicht erkennen. In

Übereinstimmung mit Plancks Theorie der Dispersion folgt daraus, dass es nicht nur auf die Anzahl der absorbierenden Moleküle, sondern auch auf ihre Dichte ankommt.

Die Verbreiterung der Absorptionsstreifen und Vergrösserung der Absorption sprechen ferner dafür, dass die Streifen aus einer Anzahl feiner Linien bestehen, die bei höherem Druck breiter werden und eben dadurch diese Erscheinung bewirken. Rudolf Schmidt.

1371. **Merckens,** W. — *„Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine."* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 667—683, 1905.

Der Verf. gibt einleitend einen Überblick über die bisher über diesen Gegenstand veröffentlichten Untersuchungen und hebt besonders die beiden sich entgegengesetzten Erklärungsversuche hervor, nach denen die photographische Wirkung auf der einen Seite auf eine geradlinig sich fortpflanzende Strahlung, auf der anderen Seite aber auf eine chemische Einwirkung leicht diffundierender Wasserstoffsuperoxyddämpfe zurückzuführen wäre. Die letztere Auffassung wird vom Verf. besonders gegenüber den von Graetz und Stöckert gemachten Mitteilungen, dass die Wirkung zwar nicht durch dünnes Glas, aber wohl durch Aluminiumfolie oder unechtes Blattgold hindurchgehe, aufrechterhalten und durch mehrere neue Versuche weiter gestützt. Dieselben ergeben unter anderem, dass die eben genannten Metalle schon selbst eine Einwirkung auf Bromsilbergelatine ausüben und dass Zinnfolie dagegen, für welche das letztere nicht der Fall ist, auch in keinem Fall eine Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd hindurchlässt. Der Vergleich von Bromsilbergelatine, die einmal durch Licht und einmal durch Wasserstoffsuperoxyd beeinflusst wird, zeigt wesentliche Unterschiede beider — im letzteren Falle erscheint z. B. das Bild zuerst auf der Glasseite — und ebenso ergibt sich ein sehr verschiedenes Verhalten beider, wenn beide in derselben Weise chemisch behandelt werden — z. B. wird ein latentes Lichtbild beim Behandeln mit schwacher alkoholischer Salzsäure nur leicht angegriffen, während das Wasserstoffsuperoxydbild stark zurückgeht. Da ausserdem nie Reflexerscheinungen oder scharfe Abbildungen an sich unwirksamer Körper beobachtet werden, ist eine Einwirkung durch Ätherschwingungen als ausgeschlossen und die Reaktion als chemischer Natur zu betrachten. A. Becker.

1372. **Precht,** J. und **Otsuki,** C. — *„Strahlungsähnliche Erscheinungen bei Wasserstoffsuperoxyd."* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 890—906, 1905.

Die systematisch durchgeführten Untersuchungen liefern auf einem von dem von Merckens eingeschlagenen etwas verschiedenen Wege das jenem ganz ähnliche Resultat, dass auf eine Strahlung des Wasserstoffsuperoxyds nicht geschlossen werden könne, sofern man geradlinige Ausbreitung und Durchgang durch Metalle als Beweis für einen Strahlungsvorgang ansieht. Zunächst wird gezeigt, dass weder aktiver Sauerstoff noch Ozon als Ursache der bei Wasserstoffsuperoxyd beobachteten photographischen Erscheinungen angesehen werden kann, wie das vielfach von anderer Seite geschah, dass vielmehr die Abbildungen in allen Fällen auf eine Diffusion von Dämpfen des H_2O_2 in die Gelatineschicht hinweisen. Die Reaktion zwischen diesen Dämpfen und der Bromsilbergelatine zeigt eine beträchtliche Abhängigkeit von der Temperatur, was leicht darauf zurückzuführen ist, dass die Temperatur der Platte an jeder Stelle einerseits die

Grösse der Dampfkondensation, andererseits auch die Stärke oder Geschwindigkeit der Reaktion zwischen H_2O_2 und Bromsilber bedingen wird. Soweit die Kondensation in Betracht kommt, muss die Wirkung mit abnehmender Temperatur der Platte wachsen; dies trifft in der Tat von höheren Temperaturen bis herab zu etwa Zimmertemperatur zu; da aber bei weiterer Abkühlung wieder schwächere Eindrücke erhalten werden, ist auf einen wesentlichen Einfluss der Temperatur auf die Reaktion selbst zu schliessen. Diese Vorstellungen erklären völlig ungezwungen die zuerst von Graetz gefundenen, damals noch rätselhaften Erscheinungen der Randwirkung und Rückabbildung.

Die photographische Wirkung wächst mit der Konzentration der H_2O_2-Lösung bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab. Sie hängt ab von der pro Zeiteinheit verdampfenden Menge H_2O_2, die ebenfalls mit der Konzentration des Gemisches bis zu einem Maximum zu- und dann wieder abnimmt. Bei konstanter Konzentration wächst die chemische Veränderung mit der Dauer der Einwirkung, sie erreicht aber nach vielen Stunden einen Maximalwert, wo eine solarisationsähnliche Umkehrung eintritt.

A. Becker.

1373. Stöckert, O. — *„Einige Bemerkungen zur Arbeit des Herrn W. Merckens: ‚Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine'."* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 192—195. 1905.

Den in der vorhergehenden Besprechung genannten Einwänden von Merckens gegenüber erklärt der Verf., dass die Einwirkung auf die Bromsilbergelatine, die von Aluminiumfolie und Blattgold ausgeübt wird, durch Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd wesentlich verstärkt werde, so dass von einer Wasserstoffsuperoxydstrahlung also doch geredet werden könne. Dieselbe wird ausdrücklich nicht als direkte Ätherstrahlung angesprochen, sondern als eine „materielle Strahlung, eine Ionenwirkung, analog den in dieser Art wirkenden Sorten der Radiumstrahlen". Mit der Meinung aber, dass „wir in den Kathodenstrahlen ein Beispiel materieller Strahlung besitzen, für die Glas auch undurchlässig ist, von der Metalle aber durchdrungen werden", befindet sich Verf. sehr im Irrtum. A. Becker.

Chemie.

1374. Heyn, E. und **Bauer**, O. — *„Kupfer, Zinn und Sauerstoff."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 52—68, 1905. (Abdruck aus d. Mitt. aus d. Königl. Materialprüfungsamt, Gross-Lichterfelde-West, 1904, p. 137.)

Sauerstoff tritt in Kupferzinnlegierungen in Form von Zinnsäurekristallen auf, die in der flüssigen Legierung unlöslich sind.

Die Kristalle sind nicht immer gut ausgebildet, sondern erscheinen häufig in Form von Häuten oder Fäden, die dann immer in dem zuletzt erstarrenden, zinnreichen Gefügebestandteil der Legierung liegen.

Durch Beimengung von Zinnsäure wird die Legierung dickflüssig.

Zwischen Kupferoxydul und Zinn vollzieht sich bei der Schmelzhitze der Kupferzinnlegierungen ein chemischer Umsatz nach der Gleichung

$$2\,Cu_2O + Sn = 4\,Cu + SnO_2.$$

Demnach kann Kupferoxydul neben metallischem Zinn in der Legierung nicht bestehen. Bei genügend langem Schmelzen von Kupferzinnlegierungen unter Luftzutritt wird das ganze metallische Zinn in Zinnsäure übergeführt. Die Schmelze besteht alsdann aus Kupfer, Kupferoxydul und Zinnsäure. Zur analytischen Trennung des metallischen Zinn von Zinnsäure

in einer Kupferzinnlegierung kann man diese als Anode in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure einhängen und unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes auflösen.

Metallisches Zinn geht als Sulfat in Lösung. Zinnsäure bleibt zurück.

Die grauen und gelben Flecken auf dem Bruch von Zinnbronzen rühren nicht von Saigerung her, sondern sind bedingt durch die gröbere Ausbildung der Körner bei langsamer Erstarrung.

Autoreferat (O. Bauer).

1375. Bauer, O. — *„Kupfer, Zinn und Sauerstoff. Ein Beitrag zur Bronzefrage."* (Vortrag, gehalten im Märkischen Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker zu Berlin.) ZS. f. angew. Chem., XVIII, p. 241—252, 1905.

Nach kurzer geschichtlicher Einleitung bespricht Verf. die von E. Heyn zuerst gebrachte Legierungsreihe „Kupfer-Kupferoxydul" (vgl. dies. Centralbl., I, p. 385) und geht dann zu „Kupfer, Zinn und Sauerstoff" über (vgl. Ref. No. 1374).

Zum Schluss gibt er eine Anleitung zur planimetrischen Kupferoxydulbestimmung in Kupfersorten.

Wenn N die Gesamtfläche des Gesichtsfeldes und n Kupferkristalliten bedeutet, so ist die Fläche des Eutektikums N — n. Der Prozentgehalt des Eutektikums an Kupferoxydul ($3{,}4\,\%$ Cu_2O) ist bekannt. Folglich verhält sich

$$N : N - n = 100 : x,$$

wobei x den Prozentgehalt der Fläche an Eutektikum bedeutet.

Besteht wie bei der eutektischen Legierung die ganze Fläche aus Eutektikum, so ist $x = 100$.

100 Flächenprozente Eutektikum entsprechen einer Legierung mit 3,4 Gewichtsprozenten Kupferoxydul. Mithin entspricht ganz allgemein eine Legierung mit x Flächenprozenten Eutektikum

$$\frac{3{,}4}{100} \cdot x$$

Gewichtsprozenten Kupferoxydul oder

$$\frac{N - n}{N} \cdot 3{,}4\,\%\ Cu_2O.$$

Die ganze Bestimmung kann in etwa 20 Minuten ausgeführt werden.

Autoreferat.

1376. Koppel, J., **Goldmann,** R. und **Kaufmann,** A. — *„Verbindungen des vierwertigen Vanadins. III. Mitteilung."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 345—351, 1905.

Vanadintetrachlorid VCl_4 liess sich aus Rohvanadin (vgl. das folgende Referat) im Chlorstrom darstellen. Eigenschaften wie von früheren Autoren beschrieben.

Es gibt in wenig dissoziierenden Lösungsmitteln mit Pyridinchlorid das Vanadylchlorid-Tetrapyridiniumchlorid $VOCl_2 \cdot 4C_5H_6NCl \cdot 2H_2O$; grüne Kristalle. Mit Chinolin entsteht eine analoge Verbindung. In stärker dissoziierenden Lösungsmitteln (wasserhaltiger Alkohol) entsteht mit Pyridinchlorid Vanadylchlorid-Dipyridiniumchlorid $VOCl_2 \cdot 2C_5H_6NCl \cdot 3H_2O$; blaue Nadeln. Von diesen existiert gleichfalls eine analoge Chinolinverbindung.

Beim Eintragen einer neutralen Vanadylsalzlösung in überschüssiges Ammoniumkarbonat entsteht ein Niederschlag, der sich mit violetter Farbe wieder löst. Aus der möglichst konzentrierten Lösung — die von Luft

unter Schwarzfärbung sehr leicht oxydiert wird — scheiden sich violette Kristalle des Ammoniumvanadylkarbonates

$$7\,VO_2 \cdot 5\,CO_2 \cdot 3\,(NH_4)_2O \cdot 16\,H_2O \text{ ab.}$$

Autoreferat (Koppel).

1377. Koppel, J. und **Kaufmann,** A. — „*Versuche zur Darstellung von Vanadinmetall und einigen Vanadinverbindungen.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 352—358, 1905.

Schon Goldschmidt hatte die Darstellung von Vanadin nach seinem aluminothermischen Verfahren versucht, dabei aber nur ein sauerstoffhaltiges Produkt (V_2O) erhalten. Wiederholung der Versuche ev. unter Zusatz von CaF_2, Kohle und Karbid führten nie zu reinem Metall, sondern stets zu sauerstoffhaltigen Produkten, die ev. auch Kohle enthielten (Rohvanadin). Dies Material ist aber zur Darstellung von Vanadintetrachlorid geeignet.

Dass Monoxyd V_2O bei diesem Verfahren gebildet wird, ist zu bezweifeln; wahrscheinlich handelt es sich um Gemische von Metall und Oxyden.

Vanadinoxytrichlorid bildet sich aus Rohvanadin stets neben Tetrachlorid. In Lösung kann man es leicht erhalten durch Einwirkung einer Lösung von HCl in Eisessig oder Alkohol auf Vanadinpentoxyd.

Aus der alkoholischen Lösung des Oxytrichlorides bildet sich durch Pyridinchlorid Vanadinoxytrichlorid-Pyridiniumchlorid

$$VOCl_3 \cdot C_5H_6NCl \cdot C_2C_5 \cdot OH,$$

das gelegentlich auch alkoholfrei war. Braune hygroskopische und zersetzliche Nadeln.

Das Analogon des Oxytrichlorides, das Sulfotrichlorid, konnte aus Vanadintrisulfid und Chlor nicht rein erhalten werden, es bildet sich vielmehr ein Additionsprodukt mit S_2Cl_2, nämlich $V_2S_3O_7$ oder $V_4S_6Cl_{14} = (VSCl_3)_4 \cdot S_2Cl_2$. Braune grünschillernde, sehr zersetzliche Kristalle, die noch Äther addieren können. Autoreferat (Koppel).

1378. Grube, G. — „*Über Magnesium-Bleilegierungen.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 117—130, 1905.

„Schmilzt man Blei und Magnesium in verschiedenen Gewichtsverhältnissen zusammen, so bildet sich, wenn die Temperatur von 750° nicht überschritten wird, nur eine Verbindung beider Metalle, welche der Formel $PbMg_2$ entspricht. Die Richtigkeit der Formel wurde auf drei verschiedenen Wegen sichergestellt.

Die Blei-Magnesiumverbindung von der Formel $PbMg_2$ ist spröde, auf frischem Bruch von stahlblauer Farbe und in trockener Luft beständig; an feuchter Luft dagegen zerfällt sie schnell zu einem schwarzen Pulver, welches sich langsam zu einem Oxydhydrat oxydiert, das der Formel $(PbO \cdot 2\,MgO) \cdot 3\,H_2O$ entspricht." Rudolphi.

1379. Levin, M. — „*Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. VIII. Über Gold-Thalliumlegierungen.*" ZS. f. anorgan. Chem., 45, p. 31—38, 1905.

Zur Beantwortung der Frage, ob Gold und Thallium beim Zusammenschmelzen eine Verbindung eingehen, wurde das Schmelzdiagramm der Gold-Thalliumlegierungen auf Grund von Abkühlungskurven aufgenommen. Die Untersuchung ergab, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen Gold und Thallium eine Verbindung nicht eingehen. Eine Kristallart, die

für die Existenz einer Verbindung gesprochen hätte, war auf Schliffen nicht zu erkennen. F. Warschauer.

1380. Osann, A. — *„Über die Kristallform des formaldehydsulfoxylsauren Natriums (Rongalit C).“* Chem. Ber., 38, p. 2290—2291, 1905.

Der Verf. teilt die Messungsergebnisse der Kristallform der Formaldehydsulfoxylsäure von der wahrscheinlichen Konstitutionsformel:

$$CH_2\langle{}^{OH}_{OSONa}$$

mit. Die Substanz gehört dem rhombisch-holoedrischen Kristallsystem an.

R. Kremann.

1381. Bousfield, W. R. — *„The Purification of Water by Continuous Fractional Distillation.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 740—747, 1905.

The author describes a still, convenient for the preparation of water for conductivity work, and by the aid of which water having a conductivity not greatly exceeding one „gemmho“ (reciprocal megohm) may readily be obtained in quantity by a simple continuous distillation. The steam from a boiler is condensed on surfaces differing in material of construction and in temperature, and it has been found that the cooler surface always gives the purer water.

The following are values obtained for the conductivity of the five fractions obtained from a still in the author's laboratory.

Fraction	1	2	3	4	5
a) k_{18} =	1,2	1,2	1,9	4	4 gemmhos.
b) k_{18} =	1,1	1,2	1,3	1,6	7 gemmhos.

An improvement is effected by the addition to the water in the boiler of caustic potash, to hold back carbon dioxide, and of potassium hydrogen sulphate to hold back ammonia and other basic impurities.

Values for the five fractions obtained in the latter instance, in two series, are given below:

Fraction	1	2	3	4	5
c) k_{18} =	1,0	1,0	0,96	1,3	3,0 gemmhos.
d) k_{18} =	1,1	1,6	1,1	—	3,1 gemmhos.

By storing the „gemmho-water“ in a large bottle in contact with air freed from carbon dioxide by means of lime, its conductivity can be reduced to 0,75.

A further reduction is effected by boiling for a few minutes in a platinum bottle. In one instance a sample of water that had an initial conductivity 0,84 at 18° had this reduced, by boiling for two minutes, to 0,48.

E. W. Lewis.

1382. Küster, F. W. und Münch, S. — *„Versuche zur Darstellung absoluter Salpetersäure.“* ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 43, p. 350—355, 1905. Mit 1 Figur.

10 kg Salpetersäure von $98^1/_2$ % wurden durch fraktioniertes Kristallisieren (bei — 42°) gereinigt und die nun fast absolute Säure in eigens für diesen Zweck konstruierten Apparaten durch fortgesetzte Kristallisation weiter gereinigt. Die Säure kam nur mit phosphorpentoxydtrockener Luft in Berührung und die Temperatur der beginnenden Kristallisation wurde bei aufeinanderfolgenden Kristallfraktionen schnell konstant. Nichtsdestoweniger fiel die Temperatur der fortschreitenden

Kristallisation in den einzelnen Fraktionen immer gleichmässig und die Analyse ergab, konstant bleibend, die Zusammensetzung

$$99{,}4 \pm 0{,}1\,\%\ HNO_3.$$

Die Erklärung für diese zunächst befremdliche Tatsache ist in dem Umstande zu suchen, dass die reine Verbindung HNO_3 nur in kristallisierter Form unterhalb — 41,3° besteht, sofort beim Schmelzen zerfällt sie zum kleinen Teil in Anhydrid und Wasser, das sehr flüchtige, gelbe Anhydrid geht z. T. in die überstehende Luft, so dass der Rückstand stets weniger als 100 % HNO_3 enthält. Die absolute Salpetersäure verhält sich also ganz analog wie die absolute Schwefelsäure, die ja auch etwas Anhydrid abdampfen lässt. Die absolute Salpetersäure ist eine Lösung von etwas Anhydrid und Wasser in unveränderter Säure, daher die stets gelbliche Färbung. Autoreferat (F. W. Küster).

1383. **Pinner,** A. und **Franz,** A. — *„Über den Einfluss indifferenter Lösungsmittel bei der Alkylierung organischer Basen."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 1539—1548, 1905.

Die Verff. beobachteten, dass neben der Reaktionsgeschwindigkeit und Stärke der Alkalität der entstehenden Basen am meisten die Löslichkeitsverhältnisse der sich zunächst bildenden Additionsprodukte in dem vorhandenen Lösungsmittel von entscheidendem Einfluss sind. Bringt man eine sekundäre Base mit Alkylhalogen zusammen, so bildet sich das Additionsprodukt einer tertiären Base neben halogenwasserstoffsaurem Salz der sekundären Base.

Sind beide Stoffe löslich im betreffenden Lösungsmittel, so wird nach dem Massenwirkungsgesetz das Salz der tertiären Base im Überschuss entstehen, falls die Vereinigung der sekundären Basen mit Alkylhalogen leichter erfolgt.

Ist jedoch, wie in den meisten Fällen bei Äther und Benzol es der Fall ist, das Salz der sekundären Base weit schwerer löslich als das der tertiären, dann bleibt in der Lösung die freie tertiäre Base neben geringen Mengen ihres Salzes, während sekundäres Salz sich ausscheidet.

R. Kremann.

1384. **Menschutkin,** N. — *„Über den Einfluss indifferenter Lösungsmittel bei der Alkylierung organischer Basen."* Chem. Ber., 38, p. 2465 bis 2466, 1905.

Ein Prioritätsanspruch gegenüber den Untersuchungen von Pinner und Franz (cf. Ref. No. 1383, Bd. II). R. Kremann.

1385. **Gasparini,** O. — *„Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche."* (Über ein neues Verfahren zur Zerstörung organischer Substanzen bei toxikologischen Analysen.) Gazz. chim. ital., Bd. XXXV, p. 501—509, 1905.

An Stelle der üblichen analytischen Verfahren zur Zerstörung organischer Substanzen in der Toxikologie (Fresenius und Babo, Marino-Zucco), die nach dem Verf. nur schwer zum Ziele führen, bewirkt derselbe die Zerstörung der organischen Substanz, in dem er dieselbe in konz. Salpetersäure löst und diese mit Platinelektroden elektrolysiert, wobei infolge der Bildung der im status nascens energisch wirkenden Zersetzungsprodukte der Salpetersäure O, NO, NO_2, N_2O_3 die Zerstörung der organischen Substanz weit energischer verläuft als beim Erhitzen derselben, mit der Säure.

Eine zweimalige Behandlung ist zu empfehlen. Die Methode zeigt auch leicht die Gegenwart der anorganischen Gifte an. Kupfer scheidet

sich am negativen Pol, Blei als PbO_2 am positiven ab. Barium fällt infolge der Anwesenheit von Schwefel in organischen Substanzen als $BaSO_4$ nieder. Antimon und Zinn fallen als Pentoxyde aus und können durch Behandlung mit Wasser leicht von Arsensäure getrennt werden. Die Brauchbarkeit der Methode geht aus Beleganalysen des Verf. hervor. Auch ist das Verfahren von Vitali (Giornale di Farmacia, 4, 1905, April) geprüft und als brauchbar gefunden worden.

(Roma, Istituto chimico-farmaceutico e tossicologico della R. Università.)

H. Grossmann.

Bücherbesprechungen.

1386. **Lorentz,** H. A. — *„Ergebnisse und Probleme der Elektronentheorie."* 62 S. Berlin, J. Springer, 1905. 1,50 Mk.

Es ist sehr zu begrüssen, dass der Verf. es durch Ausarbeitung seines im Elektrotechnischen Verein zu Berlin gehaltenen Vortrags einem weiteren Kreise ermöglicht hat, einen ebenso vollständigen und eingehenden wie klaren und leichtverständlichen Überblick über den Stand der heutigen Elektronentheorie zu gewinnen. Nach einer einleitenden Betrachtung über das Verhältnis der Elektronentheorie zu den älteren Elektrizitätstheorien findet sich zunächst eine Zusammenstellung der wichtigsten Kenntnisse, die das Studium der Kathoden-, Kanal- und Becquerelstrahlen mit Bezug auf Geschwindigkeit, Ladung und Masse des elektrischen Elementarquantums erbracht hat. Hierauf gibt der Verf. die Vorstellungen, welche sich auf die in den ponderablen Körpern gebundenen Elektronen beziehen, und behandelt besonders anschaulich die von G. Wiedemann und Franz gefundene Gesetzmässigkeit über den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit der Metalle für Elektrizität und für Wärme, die thermoelektrischen Ströme und die nach Peltier, Thomson und Hall benannten Phänomene, um schliesslich noch einige in die Optik der Metalle gehörenden Fragen zu berühren. Von besonderem Werte ist hierbei, dass Verf. es an keiner Stelle versäumt, die Resultate der Theorie mit denjenigen der Erfahrung zusammenzustellen und die den ersteren zugrundeliegenden Anschauungen ausdrücklich nur da als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen, wo das Experiment diese ersteren völlig bestätigt. Auf diese Weise zeigt uns Verf. nicht nur den gegenwärtigen Stand der Theorie, sondern er weist auch hin auf alle Punkte, die weiterer Durcharbeitung bedürfen, und gibt damit die Richtung an, die künftige Schritte auf dem neuen Gebiet zu nehmen haben.

A. Becker.

1387. **Mendeléeff,** D. — *„The Principles of Chemistry."* Third English Edition, translated from the Seventh Russian Edition by George Kamensky, and edited by Thomas H. Pope, B. Sc., F.I.C., London, 1905, Longmans, Green & Co., Vol. I, pp. 639, Vol. II, pp. 551. Price 32 s. net.

We congratulate the publishers of the English version of Mendeléeff's „Principles", on the fact of their having been called upon to satisfy the demand for a third edition of this fine work, and we may further congratulate them on the admirable manner in which they have carried out their task. Perfect would hardly be too strong a word to use, for whether the printing, the „get-up", the translation, or the editing be considered, these two volumes are really beyond all praise.

To discuss in detail any of the special features of so well-known a book as Mendeléeff's Chemistry would lead us too far afield, and would indeed be superfluous. Suffice it to say that the author still sets himself

in direct opposition to the accepted views of present-day leaders of scientific thought when he states that even more decidedly than previously does he turn away „from the classical notion of a primary matter, and from the hope of attaining the desired end by a study of electrical and optical phenomena.“ This may or may not be remaining „true to the testament of realism left by Newton and Lavoisier“, but modern physical conceptions, such as ions and electrons, must not be considered to have been overthrown by the simple expedient of airily calling them „metaphysical“ and „metachemical“. F. S. Spiers.

1388. **Marx,** A., inspecteur général des Ponts et Chaussées en retraite. — „*L'Ether, principe universel des forces.*“ Mémoires résumés par C. Benoît, ancien élève de l'Ecole Polytechnique. Paris, Gauthier-Villars, Editeur, 1904.

Le point de départ des quatre Mémoires présentés à l'Institut par l'auteur et publiés, après sa mort, sous forme condensée, mais en grande partie textuelle, est une conception cinétique de l'éther dont on s'efforce de faire sortir avec une égale aisance les lois de la gravitation, de l'electromagnétisme, de l'optique, des changements d'état, de la cohésion, en passant par les rayons de Röntgen et la radio-activité.

L'éther de M. Marx, assez proche parent de celui d'Osborne Reynolds et des particules de Le Sage, joue le rôle des masses cachées de la dynamique de Hertz. C'est en somme un gaz parfait; composé de particules mobiles en tous sens, avec, dans l'éther normal, une pression et une agitation moyenne, c'est-à-dire une température, déterminées.

Les particules materielles, dont la connexion avec l'éther reste d'ailleurs obscure, sont conçues comme des sphères à temperature inférieure à celle du milieu et vers lesquelles se produit de manière permanente un flux d'énergie en raison de cette différence de température; celle ci peut subsister grâce à l'émission par la sphère de l'énergie reçue sous forme de vibrations radiales que l'éther propage. On admet que la différence de température produit une dépression autour de chaque sphère par rapport au milieu normal, et de cette dépression résulte une attraction mutuelle des sphères, en raison inverse du carré de la distance où la gravitation se reconnaît sans peine.

Les charges électriques seraient représentées par des atmosphères d'éther condensé ou dilaté, liées aux particules matérielles et provoquant dans l'éther environnant des tensions et des vibrations qui doivent être distinctes de celles introduites par la gravitation. Cette différenciation préoccupe beaucoup M. Marx; ses vibrations se tournent en hélice pour ne point ressembler aux ondes précédentes — et voila l'électricité.

Les propriétés des gaz réels et des liquides avec la continuité nécessaire entre les deux états se sont laissés atteindre sans plus d'effort pour répondre à une critique adressée à l'auteur et prouver combien facilement ses idées se prêtaient à une traduction analytique précise.

J'en ai dit assez pour montrer le caractère arbitraire et surtout imprécis d'une théorie où l'on n'hésite pas à conclure que deux corps froids placés dans un gaz s'attirent suivant une loi parfaitement définie et que l'on calcule avec la dernière facilité.

La lecture d'un pareil Livre peut être vaine pour ceux qui ne sont point encore suffisamment prévenus des dangers d'une théorie cosmogonique sans contact avec les faits. P. Langevin.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 1. November 1905. No. 21.

Physik.

1389. Hahn, O. — *„Ein neues radioaktives Element, welches Thoriumstrahlung aussendet.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 717—720, 1905.

Aus Thorianit von Ceylon erhielt der Verf. nach einer Reihe von Operationen, wegen deren Reihenfolge und näherer Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muss, einen radioaktiven Ammoniakniederschlag, der eine der Thoriumstrahlung identische Strahlung aussandte. Nur wurde als ganz eigenartige Erscheinung beobachtet, dass die Halbperiode der induzierten Aktivität ca. $11^1/_2$ h. beträgt und ein kleiner Rest Aktivierung bleibt, der nur sehr langsam vergeht; dieser Umstand lässt nach Verf. als wahrscheinlichste Erklärung die Annahme zu, dass radioaktive Substanz mit dem neuen Stoff in sehr kleinen Spuren vermengt ist.

Häuft man den radioaktiven Bestandteil des Niederschlages weiter an, so geben 20 mg des so gewonnenen praktisch thorfreien Materials eine 250 000 fache Radioaktivität, als das gleiche Gewicht Thoriumnitrat.

Es erhebt sich nun die Frage, ob dieser aktive Stoff der Träger der Aktivität der Thorpräparate oder ein neues radioaktives Element ist. Letzteres wird wahrscheinlicher durch die neueren Beobachtungen, nach denen die gleiche Emanation aus dem Boden, aus Baden-Badener Schlamm, also thorfreien Medien erhalten würde. R. Kremann.

1390. Muñoz del Castillo, José. — *„Una mina radioactiva en Colmenarejo.“* (Eine radioaktive Mine in Colmenarejo.) An. de la Soc. esp. de fis. y quím., t. III, p. 38—40, Madrid, 1905.

Die Mitteilung enthält einige weitere Notizen über die Auffindung radioaktiver Mineralien in den kupferhaltigen Erzen von Colmenarejo (vgl. Physik.-chem. Centrbl., Bd. II, Ref. No. 643 ff.). Werner Mecklenburg.

1391. Soddy, J. — *„The Production of Radium from Uranium.“* Phil. Mag. (6), 9, p. 768—779, 1905.

The author's experiments give the following results:

1. A quantity of uranium originally free from radium, and possessing therefore no power of producing an emanation, after being kept a certain time in a closed vessel develops an unmistakeable, small emanating power. After a period of about 500 days, the rate of leak increased from 1,56 divisions per minute to 16,7 divisions per minute, that is, over a hundred times, owing to accumulation of the emanation in the uranium solution.
2. The characteristics of the emanation produced by the uranium solution conform to those of radium emanation.
3. The quantity of emanation observed after eighteen months' production of radium is much below that which is to be expected on the assumption that the radium atom results directly by the change of the uranium X atom. The quantity of radium actually produced after 500 days is about 1 atom of radium for every 3×10^{11} atoms of uranium. This was determined by comparing the quantity of emanation produced from the uranium, with the quantity produced from a known weight of radium bromide.

4. The effect of the uranium X stage is to reduce the initial rate of production of radium below the final rate during an initial period corresponding in order of magnitude to the period of average life of the uranium X atom. Other intermediate products, yet unknown, would have the same effect. Further evidence of these intermediate stages is found in the fact that in the change of the radium atom into polonium (radiotellurium), four α particles are expelled, and the atomic weight is reduced 13 units (from 225 to 212); in the change from the uranium atom (238) into radium (225) a similar reduction in atomic weight occurs, and it might be expected that about 4 α particles are expelled in this case also, and that, in addition, several rayless and β ray changes occur also, the change of uranium into uranium X being one of the latter.

W. W. Taylor.

1392. Muñoz del Castillo, José. — *„Sobre el supuesto origen uránico del radio.“* (Über den angeblichen Ursprung des Radiums im Uran.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. III, p. 60—64, Madrid, 1905.

Der Verf. kann sich der neuerdings mehrfach ausgesprochenen Ansicht, dass das Radium aus dem Uran entstehe oder entstanden sei, aus folgenden Gründen nicht anschliessen:

1. Die nicht uranhaltigen Mineralien von Issy l'Évêque, hauptsächlich Pyromorphit, bleihaltiger Ton und Pegmatit, enthalten relativ grosse Radiummengen.
2. Knett hat in der Gegend von Karlsbad radioaktive Barytkristalle gefunden.
3. Im Fango haben Elster und Geitel, Nasini und Giesel kein Uran, sondern nur Radium gefunden.
4. Auch in dem radioaktiven Schlamm der heissen Quellen von Baden-Baden und Nauheim findet sich nach Elster und Geitel kein Uran neben dem Radium.

Die Annahme, dass in allen diesen Fällen in grösseren Tiefen Uran vorhanden sei, weist der Verf. als rein hypothetisch und unbewiesen zurück.

Werner Mecklenburg.

1393. Marckwald, W., **Greinacher,** H. und **Herrmann,** K. — *„Über die Radioaktivitätskonstante des Radiotellurs.“* Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik., Bd. 2, p. 136—139, 1905.

Es wurde die Abnahme der Radioaktivität des Radiotellurs durch die Abnahme des Sättigungsstroms zwischen einer mit Radiotellur belegten und einer unbelegten Silberplatte bestimmt. Da der Sättigungsstrom proportional der in der Zeiteinheit durch das Präparat im umgebenden Gas hervorgerufenen Ionisation ist, und die Anzahl der gebildeten Ionen wiederum proportional mit der Strahlungsintensität zunimmt, so gibt der Sättigungsstrom ein direktes Mass für die Radioaktivität. Um die Abnahme der letzteren zu verfolgen, war es daher nur nötig, den Sättigungsstrom zu verschiedenen Zeitpunkten zu bestimmen, wobei zu beachten war, dass die gegenseitige Lage der Metalle nicht verändert werden durfte. Diese Bedingung wurde dadurch erreicht, dass die beiden Silberstreifen beidseitig an Platindrähten in ein Glasröhrchen eingeschmolzen wurden.

Der Abstand der Streifen war ca. 2 mm. Die Menge des auf dem einen abgeschiedenen Radiotellurs betrug weniger als $^1/_{1000}$ mg. Nach Einfüllung von trockener Luft in das Röhrchen wurde dieses abgeschmolzen. Auch wurde etwaiger Oberflächenleitung des Glases durch Umgeben der

Einschmelzstellen mit Schellack Rechnung getragen. Der Sättigungsstrom (bei 110 Volt Potentialdifferenz) wurde nun unter Verwendung einer Nullmethode mit dem Elektrometer bestimmt. Die Messungen, die sich auf mehr als 10 Monate erstreckten, lieferten folgende Werte für die Stromstärke, die Anfangsintensität ($0{,}39 \cdot 10^{-9}$ Amp.) gleich 1 gesetzt.

Zeit in Tagen	Stromstärke beobachtet	Stromstärke berechnet
0	1,000	
70	0,725	0,706
97	0,591	0,618
128	0,514	0,529
260	0,265	0,274
319	0,210	0,205

Daraus ist zunächst eine deutliche Abnahme der Radioaktivität zu erkennen. Falls nun das Radiotellur ein einheitlicher radioaktiver Körper ist, so war zu erwarten, dass die gefundenen Werte das Gesetz für monomolekulare Reaktionen befolgen. Danach müsste sein

$$i_t = i_0 e^{-\lambda t}$$

oder

$$\lambda \cdot t = \log i_0 - \log i_t,$$

d. h. es müssten die Werte auf einer geraden Linie liegen, falls man als Abszissen die Zeiten und als Ordinaten die Logarithmen der Stromstärken aufträgt. Es ist dies für die mitgeteilten Zahlen in der Tat bis auf kleine den Versuchsfehlern beizumessende Abweichungen der Fall, so dass also das Radiotellur eine bestimmte Abklingungskonstante λ besitzt; und zwar berechnet sich aus der Neigung der Geraden der Wert

$$\lambda = 0{,}00497 \text{ bezw. } 57{,}4 \cdot 10^{-9},$$

je nachdem t in Tagen oder Sekunden ausgedrückt wird. An Hand dieser Konstanten findet man, dass die Radioaktivität des Radiotellurs in 139,6 Tagen auf die Hälfte sinkt. Die bei obiger Versuchsreihe unter „berechnet“ beigefügten Zahlen geben die aus dem gefundenen λ berechneten Werte und zeigen, inwieweit diese von den beobachteten abweichen.

Autoreferat (Greinacher).

1394. Greinacher, H. — „*Untersuchungen über die Abklingung der Radioaktivität des Radiotellurs.*“ Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik., Bd. 2, p. 139—142, 1905.

Ähnliche Versuche wie in vorgenannter Arbeit sind auch an einer mit Radiotellur belegten Kupferplatte ausgeführt worden. Es wurde wieder der Elektrizitätsübergang zwischen dieser Platte und einer unbelegten Kupferscheibe gemessen. Da die belegte Fläche relativ gross war ($10{,}5 \text{ cm}^2$), so war die Stromstärke beträchtlich und konnte leicht mit einem Galvanometer mit $0{,}6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Amp.}}{\text{mm}}$ Empfindlichkeit gemessen werden. Indem man den Abstand der Kupferplatten durch eine Schlittenverschiebung veränderlich machte, liess sich auch die Stromstärke als Funktion des Plattenabstandes bestimmen. Es bestätigte sich der vom Verf. bereits früher

(elektrometrisch) bestimmte Verlauf, dass die Stromstärke zunächst mit dem Abstand wächst, schliesslich aber (immer unter Anlegung derselben Potentialdifferenz: 110 Volt) ein Maximum erreicht, und dann wieder abnimmt. Dieses Verhalten lässt sich jonentheoretisch erklären.

Indem nun zu verschiedenen Zeitpunkten diese Kurven aufgenommen wurden, konnte man wieder die Abnahme der Radioaktivität feststellen. Sofern man aus den verschiedenen Kurven die Stromstärken stets für die nämliche Entfernung abliest, kann man unter Voraussetzung, dass der Sättigungsstrom vorhanden war, nach dem in vorangegangener Publikation beschriebenen Verfahren die Abklingungskonstante λ bestimmen. Die für 4 mm Distanz abgelesenen Werte zeigten, dass die Abklingung des Kupferpräparates in merklich derselben Weise erfolgte, wie bei dem zuerst untersuchten Silberpräparat.

Die mit diesem gefundenen Ergebnisse sind aber bei der innegehaltenen Konstanz der Versuchsbedingungen geeigneter zur Berechnung von λ, die an dem Kupferpräparat ausgeführten Messungen sollen daher nur zur Bestätigung der früheren Messungen dienen.

Zum Schluss wird noch auf eine Erscheinung hingewiesen, die mit der Abnahme der Radioaktivität zusammenhängt. Vergleicht man nämlich die aufeinanderfolgenden Kurven, so kann man beobachten, dass das Strommaximum mit abnehmender Radioaktivität zu immer grösseren Plattenabständen rückt. Autor.

1395. Nasini, R., **Anderlini,** F. und **Levi,** M. G. — „*Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana e sulla quantità di emanazione in essi contenuta.*“ (Über die Radioaktivität der Borsäuresoffionen in Toskana und über die Menge der in derselben enthaltenen Emanation.) Vorläufige Mitteilung. Rend. R. Acc. de Lincei, 14, V. Serie, II. Sem., p. 70—76, 1905.

Die Gase der „Soffioni boraciferi“ enthalten bedeutende Mengen Helium (Nasini, Anderlini und Salvadori) und sind stark radioaktiv; viele andere von den Verff. untersuchten italienischen Erdemanationen sind radioaktiv, aber die Gase der Soffioni sind ihrer Zusammensetzung nach leichter und bequemer zu behandeln. Eine ausgedehnte Reihe von Versuchen sind über die Gase von zahlreichen Soffioni der verschiedenen De Larderel-Borsäurefabriken in Toskana von den Verff. ausgeführt worden. Die gewöhnlichen Versuchsmittel haben zunächst mit Sicherheit gezeigt, dass es sich um Radiumemanation handelt. Die sorgfältig getrockneten und von H_2S befreiten Gase wirken auf die photographischen Platten stark ein. Die Radioaktivität der Gase wurde mit der der Badgasteiner Gase (Grabenbäckerquelle) und mit durch Radiumemanation aktivierter Luft direkt verglichen. Nach den Angaben von Ramsay und Soddy kann man berechnen, dass 1 cbm der untersuchten Gase $1{,}5 \times 10^{-5}$ cmm Emanation enthält. Die Emanation wird auch konzentriert; mit einem von CO_2 und H_2S befreiten Gase beobachtet man in dem Elster- und Geitelschen Glockenelektroskop einen Spannungsabfall von 200000 Volt pro Stunde. Die Konzentration wird weiter durchgeführt: Methan- und Wasserstoff werden durch Verbrennung im Sauerstoffrohr, im Platinrohr oder über platiniertem Asbest, Sauerstoff und Stickstoff durch ausgeglühtes Kupfer- und CaO-Mg-Gemenge entfernt. Es bleibt ein Gasrest von edlen Gasen zurück, in dem die ganze Emanation gesammelt ist. Die Verff. versuchen sie durch Behandlung mit flüssiger Luft zu kondensieren. Zu diesem Zweck werden

jetzt die Arbeiten in grösseren Proportionen fortgesetzt. Der Gasrest wird auch besonders spektroskopisch untersucht werden. Versuche, die edlen Gase nach der Dewarschen Methode (Absorption durch mit flüssiger Luft abgekühlte Kohle) zu trennen, haben schon hübsche Resultate ergeben. Einige feste Materialien haben sich auch radioaktiv erwiesen. Sehr interessant erweisen sich einige Granite der Insel „Elba“, die auch besonders untersucht werden.

Larderello (Toskana) und Padua. Autoreferat (M. G. Levi).

1396. Giesel, F. — „*Über einen einfachen Nachweis von Helium mit Radiumbromid.*“ Chem. Ber., 38, p. 2299—2300, 1905.

Der Umstand, dass man Helium in den Emanationen von Radiumbromid nur schwierig nachweisen kann, hat seinen Grund vor allem in der relativ geringen Menge entstandenen Heliums und in der Schwierigkeit, Helium rein aus dem Knallgas, das sich aus Radiumbromid mit Wasser gebildet hat, abzuscheiden. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, füllte der Verf. in Geisslersche Röhren entwässertes Radiumbromid, vor allem um die Bildung von Knallgas zu vermeiden und zu sehen, ob Anwesenheit von Wasser für die Bildung der Emanation nötig ist. Gleich nach der Beschickung zeigten die Röhren nur die Wasserstoff- und Quecksilberlinien. Nach zwei Monaten zeigte sich deutlich die Heliumlinie $D_3 = \lambda$ 587,6, und nach einem halben Jahr traten je nach den Versuchsbedingungen der Beschickung, auch die übrigen Heliumlinien dazu. Auffallend ist es, dass die Aktivität des Gasraumes gering ist gegenüber der des Knallgases aus Radiumlösungen. Die Emanation scheint also stark vom wasserfreien Radiumbromid festgehalten zu werden. R. Kremann.

1397. v. Baeyer, O. — „*Absorption elektrischer Schwingungen von 70 cm Wellenlänge.*“ Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 30—63, 1905.

Die beiden für Drahtwellen geeigneten Methoden zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Flüssigkeiten, von denen die eine die Beobachtung der durch eine Schicht variabler Dicke durchgelassenen Intensität, die andere die Messung der Intensitätsabnahme längs der Drähte in einer Schicht von solcher Dicke, dass die einfallenden Wellen am Ende der Schicht völlig absorbiert sind, erfordert, werden hinsichtlich der Ergebnisse miteinander verglichen. Als Oszillator dient ein solcher nach Blondlot, als Messinstrument das Thermoelement. Die nach der ersten Methode angestellten Versuche ergeben Abweichungen von der durch die Theorie geforderten Kurve; die Resultate der zweiten Methode dagegen sind brauchbar, wie an Salzlösungen und mehreren anomal absorbierenden Substanzen dargetan wird. Gleichzeitig werden einige der beträchtlich grossen Temperaturkoeffizienten der Absorption festgestellt. A. Becker.

1398. Pozděna, R. F. — „*Versuche über Blondlots ‚Emission pesante‘.*“ Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 104—131, 1905.

Zu den vielen in der letzten Zeit von Blondlot beobachteten Erscheinungen gehört auch die „Emission pesante“, eine von manchen Substanzen, z. B. Silbermünzen, Kupfer, Zink usw., ausgehende Emission, unter deren Einfluss eine kleine lumineszente Lichtquelle — bestrahltes Calciumsulfid — stärker aufleuchten soll. Der Verf. hat mit vielem Geschick und peinlicher Elimination aller möglichen Störungen und Fehlerquellen sich darüber Klarheit zu verschaffen gesucht, ob es auf Richtigkeit beruhe, dass

ein Beobachter wirklich und ohne Beihilfe einer gewissen Autosuggestion ein Stärkeraufleuchten eines lumineszenten Präparats beobachtet. wenn dasselbe der „Emission pesante“ ausgesetzt ist. Die Versuche, bei denen ein kleines Calciumsulfidschirmchen auf einer grösseren Fläche, über der sich eine Silbermünze aufgehängt befand, von einem Gehilfen hin- und hergeschoben wurde, während der Verf. es im völlig dunklen Raum und bei Beseitigung jeder geringsten Orientierungsmöglichkeit beobachtete, um im geeigneten Moment das eventuelle Aufleuchten festzustellen, entsprechen in ihrem Resultat vollkommen der Ansicht, die sich beim kritischen Überblicken der unverständlichen, jener Emission von ihrem Entdecker zugeschriebenen Eigenschaften unschwer einstellt. Die Erscheinung des Aufleuchtens eines lumineszenten Präparats durch die „Emission pesante“ beruht auf einer Täuschung; jedenfalls ist die Art der Konstatierung der Erscheinung ganz und gar unsicher, eine Schlussfolgerung im Blondlotschen Sinne überhaupt unmöglich. Auch hier dürfte es sich um eine rein subjektive Erscheinung handeln, die mit einer Emission gar nichts zu tun hat, die ihren eigentlichen Grund wohl nur in der Anatomie der Netzhaut des Auges und weiterhin, so lange man selbst das Manuelle des Experiments vornimmt, in einer Art Autosuggestion hat. A. Becker.

1399. Bakker, G. — *„Zur Theorie der Kapillarschicht.“* Ann. d. Phys. Bd. 17, p. 471—500, 1905.

§ 1. Kriterien für das Gleichgewicht einer Flüssigkeit bezw. nach Gauss (1830) und nach Gibbs (1816).

In § 1 wird gezeigt, dass die Theorien von Laplace und Gauss in dreierlei Sinn unvollständig sind. Erstens wirken zwischen den Flüssigkeitselementen nicht nur die Volumkräfte, sondern zwischen einander berührenden Elementen auch der thermische Druck; an zweiter Stelle ist nicht die potentielle Energie der Volumkräfte, sondern die freie Energie massgebend für das Gleichgewicht und endlich kann, wie Laplace und Gauss vorausgesetzt haben, die Densität durch die ganze Masse (also auch in der Kapillarschicht) unmöglich dieselbe sein.

Bakker beweist, dass die Dichte nach der Oberfläche hin abnehmen muss, und er kann Prof. Weiler nicht beistimmen, wenn er in seinem Physikbuch (Teil 2, p. 35) sagt: „Das Flüssigkeitshäutchen entsteht, weil die Moleküle an der Oberflächenschicht stärker zu einander hingezogen und deshalb mehr verdichtet werden als an tiefer gelegenen Stellen, wo sich die Anziehungen gegenseitig teilweise aufheben.“

§ 2. Formel für die Kapillaritätskonstante.

Wenn k eine Konstante darstellt, so wird für die Laplacesche Konstante gefunden:

$$H = k(\varrho_1 - \varrho_2)(\varrho_1 + \varrho_2 - \varrho_k),$$

wo ϱ_k die kritische Dichte darstellt.

In der van der Waalschen Theorie würde man weiter haben:

$$9\frac{H}{H_0} = \frac{K}{p_k} - \frac{2 r_i}{RT_k},$$

wo H_0 eine Konstante ist. Weiter ist K die Kraft, mit der die Kapillarschicht nach der Flüssigkeit hingezogen wird, und r_i bedeutet die innere Verdampfungswärme. K kann deshalb als der Laplacesche Molekulardruck der Flüssigkeit in Berührung ihres Dampfes betrachtet werden.*)

*) Wird die Densität des Dampfes vernachlässigt, so wird $K = a\varrho_1^2$. Bei dieser Betrachtung aber ist $K = a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2)$.

Könnte man die Grösse b in der van der Waalschen Zustandsgleichung als eine Konstante betrachten, so zeigt Verf., dass in diesem Falle die Kapillarkonstante von Laplace der Differenz zwischen der Verdauungswärme und dem Vierfachen der äusseren Verdampfungsarbeit proportional sein würde.

§ 3. Spannung und Energie der Kapillarschicht.

Ist E die Energie der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche, m ihre Masse*) und v das Volum pro Einheit ihrer Masse, so findet Bakker:

$$E - m\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = H - T\frac{dH}{dT} + m\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\left(T\frac{dp_1}{dT} - p_1\right)$$

wo

ε_1 = Energie der Flüssigkeit pro Masseneinheit.
ε_2 = Energie des Dampfes pro Masseneinheit.
H = Kapillarkonstante.
v_1 = Volum der Flüssigkeit pro Masseneinheit.
v_2 = Volum des Dampfes pro Masseneinheit.
p_1 = Dampfdruck.
T = absolute Temperatur.

Berechnet man alles pro Masseneinheiten und nennt man ε die Energie der Kapillarschicht und stellt S die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Masse dar, so kann man auch schreiben:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = S\left(H - T\frac{dH}{dT}\right) + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\left(T\frac{dp_1}{dT} - p_1\right),$$ wo S die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Masse bedeutet.

Ist r_1 die zugeführte Wärme bei der Verwandlung von einer Einheit der Flüssigkeit in der Materie der Kapillarschicht und bedeuten c und c_1 resp. die spezifische Wärme der Kapillarschicht und der Flüssigkeit, so findet der Verf.:

$$\frac{dr_1}{dT} - \frac{r_1}{T} = c - c_1.$$

Ist r_2 die Wärme, welche nötig ist, um die Kapillarschicht pro Einheit der Masse in Dampf zu verwandeln und c_2 die spezifische Wärme des Dampfes, so findet er auf ähnliche Weise:

$$\frac{dr_2}{dT} - \frac{r_2}{T} = c_2 - c.$$

Durch Zusammenziehung der letzten Gleichungen erhält Verf. die klassische Gleichung:

$$\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = c_2 - c_1$$

von Clausius zurück.**)

§ 4. Die Dicke der Kapillarschicht.

Für die Dicke der Kapillarschicht wird die Formel

$$h = \frac{\beta}{\sqrt{1 - m}} - \alpha$$

abgeleitet. β und α sind konstant und

$$m = \frac{T}{T_k}.$$

*) Auch pro Einheit ihrer Oberfläche.

**) Clausius schrieb h statt c_2 und c statt c_1. Bei den Betrachtungen Bakkers stellt c die spezifische Wärme der Kapillarschicht dar.

Für Äther ist z. B.

$$h = \left(\frac{6,014}{\sqrt{1-m}} - 4,93 \right) \text{ millimicron.}$$

Zwischen Schmelzpunkt und 100 ° gibt die Formel also Werte von derselben Grössenordnung. In der Nähe der kritischen Temperatur wird der Nenner $\sqrt{1-m}$ sehr klein und erhält Bakker also Werte von ganz anderer Grössenordnung und für die kritische Temperatur findet er als theoretischen Wert $h = \infty$.

Autoreferat.

1400. Braun, Ferdinand. — „*Der Mechanismus der elektrischen Zerstäubung; Schmelzen von Kohlenstoff; Zerlegung von Metalllegierungen.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 359—363, 1905.

Bringt man dünne Drähte zwischen Glasplatten und lässt zwischen ihnen den Funken einer Leydener Batterie übergehen, so bilden sich die bekannten Metallzerstäubungen, welche oft „submikroskopische" Gitterstruktur aufweisen. Die Strukturbildung ist unerklärt. Nachgewiesen wird in vorl. Arbeit, dass Metall verdampft, Kohle geschmolzen wird (Kügelchen unter dem Mikroskop). Metalllegierungen werden unter gew. Bedingungen zerlegt. Dem zerstäubten Metall ist kein Oxyd beigemengt.

W. Kösters.

1401. Biernacki, Victor. — „*Über einen Halbschattenanalysator.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 180—184, 1905.

Nachdem das zu untersuchende elliptisch polarisierte Licht durch einen Kompensator in linearpolarisiertes verwandelt ist, wendet der Verf. die Laurentsche Halbschattenmethode zur Bestimmung des Polarisationswinkels an.

W. Kösters.

1402. Braun, Ferdinand. — „*Optische Doppelbrechung in isotropen, geschichteten Medien.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 364—366, 1905.

Verf. findet in dem sog. „Tabaschir", in gewissen Gramineen ausgeschiedene Kieselsäureknöllchen, ein natürliches, geschichtetes Material, an dem sich leicht Doppelbrechung infolge der Schichtung nachweisen lässt. Durchtränken mit Flüssigkeit von gleichem Brechungsexponenten lässt die Doppelbrechung verschwinden, nach dem Verdunsten erscheint sie wieder.

W. Kösters.

1403. Wood, R. W. — „*Anomalous Dispersion of the Magnetic Rotation of the Plane of Polarization.*" Phil. Mag. (6), 9, p. 725—727, 1905.

The investigations of Schmauss appeared to establish the fact that dispersion curves with oppositely directed branches at the edges of the absorption band were exhibited by solutions of aniline dyes and solutions of didymium salts. The author attempted to verify this by employing thick films of fused cyanine, but no trace of magnetic rotation was observed, nor, in the case of solutions, had the dye any effect upon the rotatory power of the solvent. Bates (Ann. der Physik, XII, pp. 1080, 1091), was unable to confirm the results of Schmauss, the dye being found to be without influence upon the magnetic rotatory pouver of the liquid in which it was dissolved. The author has recently made a series of experiments with a saturated solution of praseodymium chloride, and has found indisputable evidence of the effect. Curves were obtained by two different methods, and both showed anomalous effects at the edges of the absorption-band.

W. W. Taylor.

Stöchiometrie.

1404. Abegg, R. — *„Über die 8. Gruppe des periodischen Systems."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 1386—1388, 1905.

1405. Werner, A. — *„Zur periodischen Anordnung der Elemente."* Ibid., p. 2022—2027, 1905.

1406. Abegg, R. — *„Zur periodischen Anordnung der Elemente."* Ibid., p. 2330—2334, 1905.

Es handelt sich um eine Polemik bezw. Replik gegen die Wernersche Anordnung des periodischen Systems, deren springender Punkt ist, dass Abegg alle Bestrebungen, die Haupt- und Nebengruppen des periodischen Systems zu trennen, wie dies in Werners Anordnung der Fall ist, verwirft, indem er dies als eine Aufopferung eines Grundgedankens des periodischen Systems ansieht. R. Kremann.

1407. Baxter, Gregory Paul und **Hines,** Murray Arnold. — *„Revision des Atomgewichtes von Kadmium."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 158 bis 167, 1905.

In dieser vorläufigen Mitteilung ist nur die Analyse des Kadmiumchlorides beschrieben. Die Reinigung des Kadmiummateriales erfolgte durch fraktionierte Fällung als Sulfid aus saurer Lösung, Umkristallisieren des Sulfates und Elektrolyse. Schliesslich wurde das Metall in das Ammoniumchloriddoppelsalz verwandelt, welches vielfach umkristallisiert wurde. Die Reinigung des Silbers erfolgte in der in Cambridge, Mass., üblichen Weise. Zur Analyse wurde das Ammoniumkadmiumchlorid im Chlorwasserstoffstrom durch Erhitzen von Ammonchlorid befreit, das verbleibende Kadmiumchlorid gewogen und das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt. Bei der ersten Versuchsreihe wurde das Chlorsilber gesammelt und gewogen; die Bestimmung des in Lösung verbleibenden Chlorsilbers geschah nephelometrisch. Bei der zweiten Versuchsreihe erfolgte die Chlorfällung durch gewogene Silbermengen und in der Flüssigkeit über dem Niederschlag wurde die überschüssige oder fehlende Silbermenge gleichfalls nephelometrisch bestimmt.

Aus der ersten Reihe (Verhältnis $CdCl_2 : 2\, AgCl$) berechnet sich der Mittelwert Cd = 112,476, aus der zweiten Reihe ($CdCl_2 : 2\, Ag$) ergibt sich Cd = 112,462; im Mittel wurde also gefunden Cd = 112,469 (O = 16,000, Ag = 107,93). Für Ag = 107,92 wird Cd = 112,46.

Die Untersuchung wird durch Analysen des Bromides fortgesetzt. Koppel.

1408. Langevin, P. — *„Une formule fondamentale de théorie cinétique."* Ann. Ch. et Ph., 8. Série, t. 5, p. 245—288, 1905.

Dans ce mémoire théorique l'auteur donne quelques applications au calcul des masses relatives des ions positifs ou négatifs des flammes. Il montre qu'une théorie dynamique, tenant compte des actions mutuelles entre les centres électrisés et les molécules du gaz est en accord complet avec les conceptions relatives à la nature des ions, à la température ordinaire ou aux températures élevées. C. Marie.

1409. Hudson, C. S. — *„Application of the Hypothesis of Dissolved Ice to the Freezing of Water and of Dilute Solutions."* Phys. Review, vol. 21, pp. 16—26, 1905.

In this theoretical article the methods of thermodynamics are used to investigate the hypothesis of Roentgen that water contains ice dissolved in it. It is assumed that ice has a definite solubility in water analogous to the solubility of any other crystalline solid in water; and it is shown to be probable that if ice exists dissolved in water there is a concentration of dissolved ice — here named the equilibrium-concentration — which is in equilibrium with unit concentration of the solvent water-molecules. These two concentrations, the solubility of ice and its equilibrium-concentration, seem to vary independently with the temperature. When the thermodynamical methods that are applicable to the study of dilute solutions are applied to the study of the effect of temperature and dissolved foreign substances upon these two concentrations the following conclusions are obtained:

1. The freezing-temperature of water and of solutions is the temperature at which the solubility and the equilibrium-concentration are equal.
2. The necessity of a constancy of temperature during freezing is apparent.
3. The equilibrium-concentration of dilute aqueous solutions is less than that of water, or in other words there is less dissolved ice in dilute solutions than in water; and the relative lowering of the concentration of dissolved ice is proportional to the molar concentration of the solute.
4. The van't Hoff-Raoult formula for the lowering of the freezing-temperature can be deduced from, and is therefore in agreement with, the hypothesis that water contains ice dissolved in it.
5. The fact that dilute solutions have lower temperatures of maximum density than water may be due to the lowering of the equilibrium-concentration by dissolved substances.

Princeton Univ. Author.

1410. Lehmann, O. — *„Flüssige Misch- und Schichtkristalle."* Ann. d. Phys., 16, p. 160—165. 1905.

Der Verf. teilt eine Reihe merkwürdiger Erscheinungen mit, die er an einem von Dr. Franzen dargestellten Präparat von p-Metoxybenzaldazin oder Anisaldazin in flüssig-kristallinischer Modifikation beobachtet hat:

Setzt man der Metoxyzimtsäure in wachsendem Maße Anisaldazin zu, so bemerkt man eine Verminderung der Doppelbrechung derart, dass auch relativ dicke Tropfen in prächtigen Interferenzfarben erscheinen; die Drehung der Polarisationsebene wird immer geringer, bis sie schliesslich unmerklich wird.

In diesem Zustand tritt dann eine plötzliche Umwandlung der Tropfen auf, indem die Interferenzfarbe bald bei diesem, bald bei jenem Tropfen in eine andere Farbe umschlägt, eine Erscheinung, welche an den plötzlichen Übergang eines festen kristallisierten Körpers in eine dimorphe Modifikation erinnert. Mit Hilfe des Spektralokulars wurde festgestellt, dass die Interferenzfarbe bei der Umwandlung stets in eine solche von erheblich niedriger Ordnung übergeht.

Dieser ersten Umwandlung folgt in der Regel eine zweite, indem die Tropfen plötzlich schwarz erscheinen, d. h. einfach brechend werden.

Den Grund dieser Erscheinungen sieht Verf. darin, dass beide Substanzen nur in beschränktem Maße mischbar sind, dass sich also nur

Mischungen von wenig Anisaldazin mit viel Metoxyzimtsäure bilden können, und umgekehrt. Dadurch, dass sich dann Tropfen der zweiten Art über solche der ersten als dünne Haut überschichten, wird die Änderung der Lichtbrechung und damit der Interferenzfarbe hervorgebracht. Ist der Überzug so dick geworden, dass nicht mehr Kräfte, die sich durch Zusammenwirken der Kräfte beider Substanzen ergeben, sondern nur Kräfte an der Oberfläche massgebend sind, so ist der Zustand der zweiten Umwandlung erreicht, wie auch Tropfen, die relativ viel Anisaldazin enthalten, von Anfang an als schwarze Tropfen erscheinen. Rudolf Schmidt.

1411. Ostwald, Wolfgang. — *„Über den Einfluss von Säuren und Alkalien auf die Quellung von Gelatine.“* Pflüg. Arch., Bd. 108, H. 10—12, p. 563 bis 589, 1905.

Während man über den Einfluss der Salze auf Quellung und Erstarrung der Gelatine gut unterrichtet ist, ist der Einfluss von Säuren und Alkalien noch wenig studiert. Aus ausgegossenen Gelatineplatten wurden gleich grosse Scheibchen (Parallelepipede) geschnitten, und ihre Wasseraufnahme in Säure- und Alkalilösungen durch Wägung vor und nach dem Versuche bestimmt (Methodik von Hofmeister); es wurde auch der zeitliche Verlauf der Quellung untersucht.

In sehr schwachen Säure- und Alkalilösungen (bis ca. $\frac{m}{210}$ HCl und ca. $\frac{m}{100}$ KOH) nimmt die Quellungsstärke reinem Wasser gegenüber bis zu einem Minimum ab, um bei stärkeren Konzentrationen bis zu einem Maximum anzusteigen, das bei ca. $\frac{m}{40}$ HCl und ca. $\frac{m}{36}$ KOH liegt. Bei noch stärkerer Konzentration nimmt die Flüssigkeitsaufnahme wieder ab. Im ganzen quellen Leimscheiben in Säure- und Alkalilösungen nicht zu hoher Konzentration bedeutend (ungefähr 3—4 mal bei der optimalen Konzentration) stärker als in reinem Wasser. Der zeitliche Verlauf entspricht dem in Salzlösungen.

v. Schröder hat den Einfluss von Säure- und Alkalizusatz auf die Erstarrung der Gelatine untersucht und in Kurven dargestellt. Dass die vom Verf. gefundenen Kurven diesen v. Schröderschen genau reziprok sind, bestätigt den Satz, dass die die Quellung begünstigenden Stoffe das Erstarrungsvermögen herabsetzen und umgekehrt.

Der hier beobachtete Kurventypus (Abnahme bis zu einem Minimum, Zunahme bis zu einem Maximum, Wiederabnahme) kehrte häufig bei kolloidalen Lösungen wieder.

(R. Spreckels Physiolog. Labor. der Univ., California.)

H. Aron.

1412. Ostwald, Wolfgang. — *„Über die Quellung von β-Gelatine.“* Pflüg. Arch., 109, H. 5/6, p. 277, 1905.

Gelatine mit thermischer Vorgeschichte oder „β“-Gelatine (Traube), d. h. auf ca. 105° erhitzte Gelatine zeigt eine grössere Quellungsgeschwindigkeit und eine grössere Quellungsstärke als gewöhnliche Gelatine (Versuchsanordnung cf. Referat No. 1411) und zwar abhängig von der Dauer des Erhitzens. Ebenso verhält sich die innere Reibung nach v. Schroeder, so dass der Parallelismus zwischen Quellungsfähigkeit und innerer Reibung aufs neue bestätigt wird.

R. Spreckels Physiolog. Laborat., Univ. California. H. Aron.

1413. Brunner, E. — *„Theorie der Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 494—499, 1905.

Die theoretische Berechnung der Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks, eines merkwürdigen Beispieles eines Falles, der zwischen den gewöhnlichen steht, wo entweder die Auflösungsgeschwindigkeit allein durch Diffusion oder durch die Hydratationsgeschwindigkeit in der Lösung bestimmt ist, fasst der Verf. folgendermassen zusammen: Alle bisherigen Beobachtungen über die Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks lassen sich durch eine Theorie deuten, nach der die Hydratation in einer dünnen Schicht an der Grenzfläche stattfindet, die kleiner als die beim Rühren anhaftende Schicht ist.

A. Geiger.

1414. Herz, W. und **Knoch,** M. — *„Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen II."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 262—269, 1905.

Im Anschluss an die erste Mitteilung mit gleichem Titel (ZS. f. anorg. Chem., 41, 315) wurden noch die folgenden Löslichkeiten bei 25° bestimmt:

In Azetonwassergemengen: Die Löslichkeit von Bromkalium beträgt in reinem Wasser 481,3 Millimol in 100 ccm. Durch Azetonzusatz nimmt die Löslichkeit stetig ab und ist in reinem Azeton so gering, dass sie nicht mehr bestimmt wurde. Die Löslichkeit von Ammoniumchlorid in reinem Wasser beträgt 585,1 Millimol in 100 ccm Lösung. Beim Zusatz von Azeton wird die Löslichkeit geringer; bei einem Lösungsmittel, das aus 53,5 Vol. Wasser und 46,5 Vol. Azeton besteht, tritt Schichtenbildung auf, wie ausführlich beim Kochsalz in der anfangs zitierten ersten Mitteilung beschrieben worden ist. In reinem Azeton ist die Löslichkeit für die Bestimmung zu gering. Schwefel ist in reinem Azeton etwas löslich (65 mg in 100 ccm Lösung); durch Wasserzusatz geht die Löslichkeit zurück, so dass sie nur bis zu einem Azetonwassergemenge von 85,38 Gewichtsprozent Azeton verfolgt wurde, wo die Löslichkeit in 100 ccm 25,3 mg ausmacht.

In Alkoholwassergemengen: Quecksilberjodid ist in Alkohol löslich (1,754 g in 100 ccm). Durch Wasserzusatz vermindert sich die Löslichkeit. Ein Lösungsmittelgemenge, das 67,63 Gewichtsprozent Alkohol enthält, löst in 100 ccm 0,204 g.

In Glyzerinwassergemengen: Die Löslichkeit von Bromkalium, Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium in Wasser wird durch Glyzerinzusatz verringert; doch ist sie noch in reinem Glyzerin recht erheblich. Ebenso verhält sich die Bernsteinsäure, während die Löslichkeit der Borsäure mit Glyzerinzusatz steigt.

Der in der ersten Mitteilung definierte Bodländersche Quotient $W : \sqrt[3]{s}$ wird nur in einigen Fällen konstant.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Breslau, Chem. Inst. d. Univ. Autoreferat (W. Herz).

Chemische Mechanik.

1415. Vogel, R. — *„Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. VII. Über Gold-Bleilegierungen."* ZS. f. anorgan. Chem., 45, p. 11—23, 1905.

Um zu entscheiden, ob Blei und Gold miteinander überhaupt eine Verbindung eingehen und die Zusammensetzung der sich eventuell bilden-

den Gold-Bleiverbindungen festzustellen, wurde auf Grund der beim Kristallisieren geschmolzener Legierungen auftretenden thermischen Erscheinungen ein vollständiges Zustandsdiagramm ausgearbeitet. Es wurden Legierungen mit einem von 10 zu 10 Gewichtsprozenten anwachsenden Bleigehalt hergestellt und durch Aufnahme von Abkühlungskurven, welche durch graphische Darstellung der in gleichen Zeitintervallen gemachten Temperaturablesungen erhalten wurden, der Beginn der partiellen und der totalen Kristallisation bestimmt. Erstere macht sich auf den Abkühlungskurven durch einen Knick, letztere durch einen Haltepunkt bemerkbar, indem die beim Erstarren frei werdende Schmelzwärme genügt, um das Sinken der Temperatur während der Dauer der Kristallisation zu verlangsamen bezw. ganz aufzuhalten. Die Zeitdauer eines Haltepunktes oder der Winkel, um den bei Beginn der Ausscheidung die Kurve von ihrer ursprünglichen Richtung abweicht, geben ein Mass für die Menge des kristallisierenden Stoffes, ein Umstand, der für die richtige Deutung eines Diagramms von besonderer Wichtigkeit ist. Die Untersuchung hat nun ergeben, dass unter den Legierungen von Gold und Blei zwei chemische Verbindungen existieren, deren Zusammensetzung den Formeln Au_2Pb und $AuPb_2$ entspricht.

F. Warschauer.

1416. Smits, A. — „*Über Erscheinungen, welche auftreten, wenn die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet.* (*Erste Mitteilung.*)“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 193—221, 1905.

Der Verf. fasst seine Arbeit dahin zusammen:

Es wurde die Theorie gegeben für den Fall, dass die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet.

Die vorläufigen Untersuchungen an dem System Äther-Antrachinon haben schon in groben Zügen die Bestätigung dieser Theorie geliefert; in der zweiten Mitteilung wird sich eine vollkommene Bestätigung finden lassen.

Einige in der Literatur vorkommende dunkle Punkte werden im Lichte dieser Theorie betrachtet und aufgeklärt.

Mit den aufgestellten theoretischen Betrachtungen hofft der Verf. ein neues Gebiet der physikalisch-chemischen Forschung eröffnet zu haben.

A. Geiger.

1417. van Eyk, C. — „*Über Gleichgewichte in den Systemen: $TlNO_3$-KNO_3, $TlNO_3$-$AgNO_3$ und $TlNO_3$-$NaNO_3$.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 721—731, 1905.

Die Arbeit, die sich wegen der mannigfachen Einzeldaten nicht gut im Auszug wiedergeben lässt, enthält eine Übersicht der Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen sämtlicher Gemische von $TlNO_3$ mit KNO_3, $TlNO_3$ mit $AgNO_3$ und $TlNO_3$ mit $NaNO_3$.

E. Abel.

1418. Sill, H. F. — „*Gleichgewicht zwischen einer Stickstoffbase und organischen Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 577—602, 1905.

Durch Untersuchung des Gleichgewichts zwischen einer Stickstoffbase und verschiedenen organischen Säuren liefert der Verf. einen Beitrag zu dem interessanten Kapitel der physikalischen Chemie: Beziehungen der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten verwandter Körper zu einander.

Gemessen wurden die Konstanten der Gleichgewichte:

$$\text{Cinchoninsalz} \rightleftarrows \text{Cinchoninkation} + \text{Säureanion}$$
$$\text{Cinchoninsalz} \rightleftarrows \text{freies Cinchonin} + \text{freie Säure}$$

und im wesentlichen folgende Resultate gewonnen:

1. Die berechneten Affinitätskonstanten der Säuren in alkoholischer Lösung erwiesen sich den in wässeriger Lösung gemessenen proportional.
2. Die elektrolytische Gleichgewichtskonstante erwies sich als annähernd gleich für verschiedene Salze in demselben Lösungsmittel.
3. Daher rührt es, dass die additive Gleichgewichtskonstante schon allein als Mass der Säureaffinität angesehen werden kann.
4. Das Verhältnis der elektrolytischen Gleichgewichtskonstanten in Methyl- und Äthylalkohol erwies sich als konstant.

A. Geiger.

1419. Lobry de Bruyn, C. A. und **Tijmstra,** S. Bz. — *„Über den Mechanismus der Ätherbildung aus Halogenalkyl bezw. Halogendinitrobenzol und Alkoholat.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 436—442, 1904.

Obwohl frühere Versuche anderer für die Reaktion der Ätherbildung aus Halogenalkyl und Alkoholat eine Konstante ergeben hatten, einer Reaktion, im Verlauf derer die Konzentration der Ausgangssubstanz z. B. von $^1/_2$ auf $^1/_4$ und weiter sank, waren doch die Konstanten, die erhalten wurden, wenn von Anfang an das eine Mal von $^1/_2$, das andere Mal von $^1/_4$ ausgegangen wurde, verschieden. Auch gibt für diesen Fall die Nefsche Auffassung der Reaktion mit intermediärer Bildung eines zweiwertigen Methylenkohlenstoffatoms keine ausreichende Erklärung, da danach die Reaktion monomolekular wäre, während die gemessene und berechnete bimolekular ist.

Die Verff. nehmen nun zur Erklärung der Ätherbildung an, dass das entstehende Na-Halogenid bei Arbeiten in absolutem Alkohol eine Doppelverbindung mit dem entstehenden Äther bildet. Diese Verbindung wird beim Arbeiten mit Alkohol-Wassergemischen teilweise wieder zersetzt und das entstehende Na-Halogenid verzögert dann die Reaktion.

Der Versuch ergibt dann auch, dass schon von Anfang zugesetztes Na-Halogenid eine Verlangsamung der Reaktion hervorruft.

Zusatz von Äther bei Beginn der Reaktion verursacht keine Verzögerung.

Merkwürdigerweise tritt aber diese Verzögerung auch ein, wenn äquivalente Mengen Halogenalkyl und Äther von Anfang an dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden, was der ursprünglichen Annahme widerspricht.

Die Hilfsvorstellung einer zufälligen Gleichheit der Zunahme der Dissoziation der reagierenden Körper und der Zurückdrängung dieser Dissoziation durch die des entstehenden Halogennatriums soll schliesslich die Möglichkeit des Bestehens von Konstanten während des Versuchs erklären.

Bei der Darstellung von Äther aus Halogendinitrobenzol erhält man Konstanten mit und ohne Zusatz von Halogennatrium. Dort ist also keine Dissoziation des organischen Moleküls anzunehmen. A. Geiger.

1420. Blanchard, A. A. — *„Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits. Erwiderung auf die von Kurt Arndt gegen meine erste Abhandlung erhobenen Einwände.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 114—122, 1905.

Der Verf. wendet sich gegen die Einwände, die Arndt gegen seine Methode und Resultate erhoben hat, indem er nochmals betont: dass die Gegenwart freier salpetriger Säure von ausserordentlich grossem Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits sei. Arndt habe

„nicht genügend in Betracht gezogen, wie leicht deren Betrag in anscheinend neutralen oder schwach sauren Lösungen durch die folgenden Ursachen beeinflusst werden kann:

1. durch analytisch nicht nachweisbare Mengen freier Säure oder Base in dem Reagens;
2. durch die Fähigkeit des Baryumsulfats, bestimmte Bestandteile der Lösung selektiv zu adsorbieren;
3. durch Entweichung von Stickoxydgas", wie sie durch Zusatz starker Säuren viel mehr, als durch die vom Verf. zur Regulierung der vorhandenen Menge freier salpetriger Säure verwendeten Essigsäure hervorgerufen wird. A. Geiger.

1421. Vondrácek, R. — *„Über den Einfluss der Metalle auf die Hydrolyse des Rohrzuckers."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 560—566, 1905.

Der Verf. weist auf die verschiedenen Versuche hin, die von anderen über Einfluss der Metalle auf die Hydrolyse von Rohrzucker gemacht wurden, insbesondere auf die Arbeit von Lindet, der den Einfluss dadurch erklärt, dass er annimmt, die Metalle bilden mit Luft und Wasser Säure oder Base und wirken so, je nachdem sie $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen abspalten, beschleunigend oder verzögernd. Pt und Ag fand er als indifferent, was mit früheren Versuchen nicht übereinstimmt.

Durch einige Versuche zeigt Verf. übereinstimmend mit seinen früheren Arbeiten, dass die Wirkung des Platinschwarzes auch in diesem Fall durch eine vorübergehende Oxydation, die es vermittelst des von ihm aufgenommenen O ausführen kann, zurückgeführt werden muss. Ist es später „inaktiviert", so vermag es nicht mehr Saccharose zu oxydieren (hydrolysieren).

Die Geschwindigkeit der Inversion wurde bestimmt und die K-Werte nach der bei Hydrolyse durch Säuren benutzten Formel berechnet. Man erhält gut übereinstimmende Werte für K: ein deutlicher Beweis für das Entstehen von H'-Ionen durch die Wirkung des Platinschwarzes.

Der Verf. folgert, dass ganz allgemein nur dann die Metalle Wirkung auf die Hydrolyse von Rohrzucker haben, wenn sie wie Pt Schwärze bilden oder direkt mit Wasser, Säuren oder Basen. A. Geiger.

1422. Senter, George. — *„Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Enzym des Blutes II."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 673—705, 1905.

Verf. hat die Einwirkung der verschiedensten chemischen Stoffe auf sein aus dem Blute isoliertes Enzym „Hämase" studiert (cf. Phys.-chem. Centrbl., I, p. 144); die angewandte Methodik ist die gleiche wie dort.

Die Verzögerung, welche Säuren auf die Reaktion ausüben, ist proportional der Zahl der H-Ionen, ähnlich wie dies Kahlenberg für die Giftwirkung von Säuren auf kleine Pflanzen und Fische und andere Forscher für andere Enzymwirkungen fanden. Verf. nimmt an, dass sich zwischen Enzym als schwacher Base und der Säure eine chemische Verbindung bildet, die in Lösung teilweise hydrolysiert.

Von den Neutralsalzen wirken die Chloride und Bromide ausgesprochen verzögernd auf die Katalyse, Fluoride weniger. $KCl + HCl$ in vollständig dissoziierter Lösung wirkt stärker hemmend als sich aus den Einzelwirkungen beider Stoffe ergibt. Die Salze mit oxydierender Wirkung,

Nitrate, Chlorate, Perchlorate wirken stark verzögernd auf die Katalyse. weniger die Persulfate.

H_2S, Jod, $HgCl_2$ und $HgBr_2$ sind starke Gifte, $Hg(CN)_2$ ein schwaches Gift für das Enzym, CO, As_2O_3, Formaldehyd ist wirkungslos.

Nach der Nernstschen Hypothese für die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Medien muss die Geschwindigkeit der Zersetzung des H_2O_2 durch die Geschwindigkeit seiner Diffusion durch die den kolloidalen Partikelchen anhaftende Flüssigkeitsschicht bestimmt werden; da die Diffusionsgeschwindigkeit proportional ist dem Konzentrationsunterschied an den beiden Flächen der Schicht, so ergibt sich eine einfache Erklärung für die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der H_2O_2-Konzentration proportional ist. Die Nernstsche Diffusionshypothese liefert also hier eine einfache Erklärung für die Erscheinungen der Hämasekatalyse. Es ist aber damit nicht gesagt, dass sie allgemeiner Anwendung auf die Enzymwirkungen fähig ist; besonders fraglich erscheint Verf., ob sich die Annahme praktisch unendlich grosser Reaktionsgeschwindigkeiten an den Trennungsflächen zweier Phasen wird aufrecht erhalten lassen können.

Es werden die Analogien und Abweichungen zwischen der Pt-Katalyse und der Hämasekatalyse, insbesondere der Giftwirkungen auf beide, diskutiert. Vielleicht darf man annehmen, dass bei der H_2O_2-Zersetzung durch Katalasen wie bei der Pt-Katalyse mit einem 2. Molekül H_2O_2 erst eine intermediäre Peroxydverbindung entsteht.

Die meisten Giftwirkungen auf Enzyme lassen sich am einfachsten durch Annahme einer chemischen Verbindung zwischen Gift und Enzym erklären. Die beim Studium der Giftwirkung erhaltenen Resultate ergeben ferner in voller Übereinstimmung mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, dass die Ionen viel reaktionsfähiger sind als die undissoziierten Moleküle.

St. Marys Hospital, Medical School, London. H. Aron.

Thermochemie.

1423. Dewar, Sir James. — *„Studies with Liquid Hydrogen and Air Calorimeters."* Proc. Roy. Soc., 76 A., July 1905, p. 325—340.

The author shows in this Paper how liquid hydrogen and liquid air calorimeters have been used for measurements of specific heats and latent heats. He expresses the opinion that an almost endless field of research in the determination of thermal constants is now opened, in which these calorimeters are certain to become ordinary laboratory instruments. The type of calorimeter employed in the experiments here described was that used by Mme. Curie and also by the author on previous occasions (see Proc. Roy. Soc., 1904, 74, p. 123), consisting essentially of a 25 to 50 cc. vacuum vessel — the calorimeter proper — inserted in a 2 to 3 litre vacuum vessel. The volatalised gas passes from the calorimeter to a gas receiver. In the liquid air form 0,02 gramme-calorie can be observed, and in the hydrogen form 0,0033 gramme-calorie. The use and handling of these instruments and the sources of error are described in detail.

Specific Heats. As illustrating how these calorimeters may be used the specific heats of diamond, graphite, and ice, at temperatures ranging from 18° to — 252,5° have been measured. The results for carbon agree closely with Prof. Weber's measurements using the ice calorimeter. Between the above limits of temperature the specific heat of diamond is reduced

from 0,0794 to 0,0043, that of graphite from 0,1341 to 0,0133, and that of ice from 0,463 to 0,146. The values for the former between — 188° and — 252,5° (liquid air and liquid hydrogen) are far smaller than those of any known solid substance. The specific heats of a variety of other interesting bodies and groups of allied substances have also been measured and the results are given in tabular form. The values found for solidified CO_2, NH_3 and SO_2 (ranging down to the temperature of liquid air) were not for removed from the specific heats at constant volume in the gaseous states. The other bodies examined all showed diminution of specific heat at the lower temperatures, notable examples being the hydrocarbons, paraffin, and naphthaline.

Latent Heats. Taking the specific heat of lead as a basis, the quantities of gas evolved from the calorimeters afford means for the direct measurements of the latent heats of hydrogen, nitrogen, oxygen, and air at their respective boiling points. These are given as 123,1, 50,4, 51,15 and 53,63 respectively. The results are discussed and compared with those obtained by previous investigators. F. S. Spiers.

1424. Thomsen, J. — *„Über den relativen Wert der zur Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger organischer Verbindungen benutzten Methoden.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 657—672, 1905.

Der Verf. vergleicht die Resultate, die bei der Bestimmung der Verbrennungs- bezw. Bildungswärmen flüchtiger organischer Substanzen, das einemal nach der vom Verf. benutzten Methode der Verbrennung bei konstantem Druck, das anderemal bei der Verbrennung bei konstantem Volumen in Berthelots Bombe erhalten wurden, und beträchtliche Unterschiede aufweisen.

Als Belegbeispiele wählt der Verf. einerseits die Kohlenwasserstoffe, weil diese den Ausgangspunkt für Untersuchungen über Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution bilden und keine experimentellen Schwierigkeiten bieten, Haloidverbindungen andererseits, weil diese Gruppe Schwierigkeiten bietet und sich deshalb vor allem eignet, um den relativen Wert der Methode darzustellen.

Die von Thomson mitgeteilten Daten, denen die entsprechenden Daten aus Berthelots „Thermochimie“ gegenübergestellt sind, zeigen nur durchwegs durch ihre Gleichwertigkeit, die beim Vergleich der Resultate der einzelnen Glieder einer Gruppe von homologen Verbindungen einerseits, der verschiedenen Gruppen andererseits hervorgeht, dass die Thomsonsche Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Die in der Berthelotschen Bombe gewonnenen Resultate hingegen, wie sie in Berthelots Tabellenwerk verzeichnet sind, zeigen grosse Unregelmässigkeiten, deren eine besonders hervorgehoben zu werden verdient.

Während Thomson findet, dass die Bildungswärme für Methan und seine vier Chlorsubstitutionsprodukte etwa die gleiche Bildungswärme von rund 22 ± 1,5 Kal. haben, Chlor und Wasserstoff also etwa gleich grossen Einfluss auf die Bildungswärme im Molekül ausüben, schwanken Berthelots Resultate zwischen 19,6 bis 70,6 Kal., und dies so unregelmässig, dass Ersatz des ersten Wasserstoffatoms durch Chlor einer Wärmetönung von 10,5 Kal., des zweiten nur 2,7 Kal. entspräche, in Summe also 13,2 Kal. Der Ersatz der letzten zwei Wasserstoffatome durch Chloratome würde aber eine Erhöhung der Bildungswärme mit 37,8 Kal. hervorbringen!

Es werden sich also die von Berthelot in seiner „Thermochimie II" mitgeteilten Daten als völlig ungeeignet erweisen, um die Grundlage für Untersuchungen über Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution der besprochenen flüchtigen Verbindungen zu dienen.

R. Kremann.

1425. Thomsen, J. — *„Die numerischen Resultate einer systematischen Untersuchung über die Verbrennungswärme und Bildungswärme flüchtiger organischer Verbindungen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 343—348, 1905.

Der Verf. teilt eine Übersicht der Verbrennungswärmen von ca. 120 organischen Verbindungen der verschiedensten Gruppen, wie Kohlenwasserstoffe, Haloidverbindungen, Alkoholanhydride, Alkohole, Aldehyde und Ketone, Säuren und Anhydride, Ester, Nitrile, Amine u. a. mit. Die Resultate der Verbrennungswärme sind nach der vom Verf. ausgearbeiteten Methode bei konstantem Druck ermittelt. Ausserdem gibt der Verf. die Bildungswärmen der fraglichen Verbindungen als Differenz zwischen der Bildungswärme der Verbrennungsprodukte und der Verbrennungswärme der Verbindung bei konstantem Volum an, einmal mit Bezug auf amorphen Kohlenstoff, das andere Mal für den Kohlenstoff, wie er in den gasförmigen Verbindungen enthalten ist. Erstere Werte bezeichnet der Verf. als empirische, letztere als absolute Bildungswärmen. Besonders letztere Werte eignen sich gut zur Untersuchung der Beziehungen zwischen Bildungswärmen und Konstitution.

R. Kremann.

Elektrochemie.

1426. Spitzer, Fritz. — *„Über das elektromotorische Verhalten von Kupfer und Zink gegenüber ihren cyankalischen Lösungen. I. Teil: Potentialmessungen und Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Vermessingung."* ZS. f. Elektrochemie, Bd. 11, p. 345—368, 1905. *„II. Teil: Elektroanalysen."* ZS. f. Elektrochemie, Bd. 11, p. 391—407, 1905.

Die Messungen der Einzelpotentiale gegenüber den Lösungen, deren Gehalt sowohl an Metallsalz wie an Cyankalium systematisch variiert wurde, begegneten grossen Schwierigkeiten, da stets ausserordentlich grosse Schwankungen auftraten. Schliesslich gelang es, aus einer grossen Reihe möglichst rasch durchgeführter Beobachtungen den Gleichgewichtspotentialen wahrscheinlich sehr nahe liegende Werte zu finden. Die Zusammenstellung der so erhaltenen Resultate in Tabellen und Kurven ergibt, dass die Potentiale um so kathodischer sind, je höher der Cyankaliumgehalt ist. Da das Kupferpotential durch den Cyankaliumzusatz weitaus stärker beeinflusst wird, als das Zinkpotential, wird schliesslich Kupfer, das unter gewöhnlichen Umständen auch gegen cyankalische Lösungen edler ist, als Zink, bei steigendem Cyankaliumüberschusse schliesslich unedler als Zink in analogen Lösungen; dieser Wechsel der gegenseitigen Lage tritt bei etwa 2,5 normalem KCy-Uberschuss ein; während Kupfer gegen $\frac{m}{10}$ CuCy, 2 KCy um 0,423 Volt edler ist, als Zink gegen $\frac{m}{10}$ $ZnCy_2$, 2 KCy, ist es gegen eine $\frac{m}{10}$-Lösung von CuCy, 51 KCy um 0,023 Volt unedler als Zink gegen eine analoge Zinklösung; die letzteren Lösungen sind 5,1 molar an KCy.

Versuche über die Ausfällung des Kupfers aus zehntelmolaren Kupfercyankaliumlösungen durch Zink ergaben, dass in allen Fällen, in denen nach den Messungen Zink elektropositiver erscheinen musste, als Kupfer, das letztere auf dem Zink ausgefällt wurde; die Ausfällung geschah z. T. in Form einer schwarzen Legierung, wie dies auch von Mylius und Fromm für verdünnte Sulfatlösungen beobachtet worden ist. Die Ausfällung war um so langsamer, je höher der Cyangehalt der Lösung, je geringer also die Potentialdifferenz war. Aus $\frac{m}{10}$ CuCy, 51 KCy wurde durch Zink kein Kupfer ausgefällt, ebenso aus einer heissen konzentrierten Kupfercyankaliumlösung. Kupfer fällte aber aus allen untersuchten zehntelmolaren Zinkcyankaliumlösungen Zink aus, das sich sehr rasch zu Messing legierte. Das ist jedenfalls auf die ausserordentlich leichte Legierbarkeit des Zinks zurückzuführen; durch die Gegenwart des Kupfers wird der Lösungsdruck des Zinks weit unter den des freien Zinks erniedrigt.

Die Potentialmessungen bei Stromdurchgang ergaben, dass der Abscheidung von Kupfer bezw. Zink aus ihren cyankalischen Lösungen hohe Widerstände entgegenstehen, so dass zum Durchbringen auch sehr kleiner Stromdichten Potentiale aufzubringen sind, die weitaus höher liegen als die Eigenpotentiale. Dabei werden sehr leicht Potentiale erreicht, bei denen die Wasserstoffentwickelung mit sehr erheblichen Stromausbeuten verlaufen kann. Infolgedessen wird durch Erhöhung der Stromdichte sehr rasch die auf Metallabscheidung entfallende Stromausbeute verkleinert. Cyankaliumüberschuss bewirkt ebenfalls eine bedeutende Herabsetzung der abgeschiedenen Metallmenge. Da zur Metallabscheidung nur Lösungen mit sehr geringem Cyankaliumüberschuss brauchbar sind, liegen die Kupferabscheidungspotentiale weit unter den Zinkabscheidungspotentialen; trotzdem wird aus einem Gemisch beider Doppelcyanide Messing abgeschieden. Die Potentialmessungen zeigen, dass diese Messingabscheidung weit unterhalb des Eigenpotentials des Zinks gegen eine solche Lösung stattfindet; es kann sich also nicht um die Abscheidung freien Zinks, sondern nur um Abscheidung einer wahren Legg handeln, in welcher Zink mit sehr geringem Lösungsdruck auftritt. Zufällige Beobachtungen lehrten, dass eine Vereinigung von Kupfer und Zink zu Messing bereits durch Erwärmen auf 120—140° durchgeführt werden kann.

2. Teil: Nach einem historischen Überblick und einer Zusammenstellung der Vorzüge der Winklerschen Drahtnetzkathode wird die Elektroanalyse des Zinks aus cyankalischen Lösungen behandelt. Die Versuche ergaben, dass unter Berücksichtigung des Umstandes, dass an der Anode Platin gelöst und an der Kathode niedergeschlagen wird, genaue Resultate erzielt werden können. Hand in Hand mit der Abscheidung des Zinks geht die Zerstörung des Cyankaliums, die vollständig sein muss, damit die letzten Reste des Zinks abgeschieden werden. Alle Umstände, welche die Oxydation des Cyans begünstigen bezw. hindern, wirken auch begünstigend bezw. hindernd auf die Zinkabscheidung ein. Von Vorteil ist ein bestimmter Gehalt an freiem Alkali (zirka 0,2 normal); die Cyankaliummenge ist so klein als möglich zu wählen. Versuche über die Zinkausscheidung aus cyankalifreien Lösungen ergaben, dass sich an Winklerschen Drahtnetzkathoden das Zink sehr rasch und genau aus Lösungen abscheiden lässt, die so viel Alkali enthalten, als zur klaren Lösung notwendig ist; auch bei Gegenwart von Acetat lassen sich gute Resultate erzielen. Versuche über Kupferausfällung aus cyankalischen Lösungen ergaben ähnliche Verhältnisse, wie beim

Zink; die Abscheidung des Kupfers, sowie die Zerstörung des Cyankaliums erfolgt jedoch weit rascher. Alkalizusatz ist hier ausgeschlossen, da er zur Abscheidung von Kupferoxyd an der Anode führt; dagegen ist ein Zusatz von Alkalikarbonat von Vorteil. Die Anwendung cyankalischer Lösungen für Elektroanalysen ist im allgemeinen zu verwerfen und nur in besonderen Fällen (Trennungen usw.) angezeigt.

Dresden, Techn. Hochschule. Autoreferat.

1427. Bose, Margrete. — *„Zersetzungsvorgänge an der Anode bei einigen Thallium-, Wismut- und Silbersalzen."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44. p. 237—266, 1905.

Zur Messung der Anodenvorgänge befand sich in einem elektrolytischen Trog eine Versuchselektrode (Platinspitze) gegenüber einer Platinkathode: an diese wurde eine willkürlich veränderliche E. M. K. angelegt und der hindurchgehende Strom gemessen. Sodann wurde mit Hilfe eines zweiten Stromkreises durch Kompensation die E. M. K. zwischen Versuchselektrode und einer $^1/_{10}$-n-Kalomelnormalelektrode gemessen, die durch geeignete Flüssigkeiten mit dem elektrolytischen Trog in Verbindung stand.

In den Tabellen und Figuren ist die Spannung und die dazu gehörige Stromstärke angegeben. Ausser den eigentlichen Zersetzungskurven wurden auch solche Kurven aufgenommen, wo die Messungen unmittelbar hintereinander mit wachsender, fallender und wieder wachsender Spannung ausgeführt waren. Diese Versuche zeigen, dass Tl, Bi und Ag sich ganz verschieden verhalten. Das Silbersuperoxyd — ein ziemlich guter metallischer Leiter — ändert die Form der Zersetzungskurve weder mit ab- noch mit zunehmender Spannung. Ist Thalliumoxyd auf der Anode, so erfolgt sowohl bei fallender wie bei steigender Spannung der Stromanstieg bei niedrigerer Spannung als bei unveränderter Platinspitze. Beim Wismut sind die Unterschiede noch grösser und unregelmässiger. Gelegentlich traten auch beim Thallium merkwürdige Abweichungen ein.

Die anodischen Zersetzungskurven für Thalliumnitrat zeigen zwei Zersetzungspunkte, von denen der höchste bei 1,428 Volt dem Oxyd Tl_2O_3 entspricht, während der andere bei 1,08 Volt einem anderen Oxyd (nicht Tl_2O!) zuzuschreiben ist.

Bei Thalliumsulfat zeigt sich nur der erste dieser Oxydpunkte und zwar bei 1,24 V. Der Unterschied gegen die Nitratlösungen wird durch die verschiedenen im Stromkreise vorhandenen Flüssigkeiten bedingt. Konzentrationsunterschiede können nicht massgebend sein. Wenn eine bestimmte Spannung überschritten wird, tritt in der Lösung Thallihydroxydabscheidung ein und zwar in Nitratlösungen bei 1,81 Volt, in Sulfatlösungen bei 2,27 Volt. Das plötzliche Auftreten muss als Auslösung einer Übersättigung betrachtet werden.

Die anodische Zersetzungskurve des Wismutnitrates zeigt nur einen Zersetzungspunkt bei 1,86 Volt, was in Anbetracht der vielen verschiedenen beschriebenen Oxyde auffallen kann, es tritt ein gelbes Oxyd Bi_2O_3 auf. Später wird viel stark ozonisierter Sauerstoff gebildet.

Die Ausscheidung von Silberoxyden bei der Elektrolyse ist schon lange bekannt, doch muss unterschieden werden zwischen anodischer Oxydation einer Silberelektrode in KNO_3-Lösung und elektrolytischer Silberoxydausscheidung bei der Elektrolyse von Silbersalzen, was hier verfolgt wurde. Die Zersetzungskurve von Silbernitrat zeigte einen scharfen Zersetzungspunkt bei 1,573 Volt; in Sulfatlösungen liegt der Punkt bei

1,53 Volt. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich wieder auf Flüssigkeitsketten zurückzuführen. In beiden Fällen wird wahrscheinlich das gleiche Oxyd nämlich Ag_2O_2 ausgefällt. Der älteren Auffassung, dass die anodischen Produkte Verbindungen von Superoxyd mit Säuren seien, muss man aus verschiedenen Gründen entgegentreten. Koppel.

1428. Ruer, R. — *„Über die elektrolytische Auflösung von Platin. (Bemerkungen zur Abhandlung der Herren André Brochet und Joseph Petit: ‚Beiträge zu unseren Kenntnissen über die Elektrolyse mit Wechselströmen.')“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 10—12, 1905.

Brochet und Petit (siehe Ref. No. 175) führen die elektrolytische Auflösung von Platin durch Wechselströme auf eine Auflockerung von Platin durch die kathodische Komponente des Wechselstromes zurück und auf eine spontane Auflösung des auf diese Weise losgerissenen Metalles in dem betreffenden Elektrolyten, beispielsweise in Cyankalium. Die Auflösung von Platin in Cyankalium, die auch bei Gleichstrom erfolgt, ist jedoch ein viel zu komplizierter Vorgang, als dass hier das Wesen der Erscheinung klar zutage treten würde. Der einfachste Fall ist die Auflösung von Platin mittelst Wechselstromes in Schwefelsäure bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, für die Verf. seinerzeit (ZS. f. physik. Chem. 44, 81) eine Theorie entwickelt hat. Hier versagt jedoch die Auffassung von Brochet und Petit, denn es erfolgt keine Auflösung von Platin, wenn man die zwei Phasen, in denen der Vorgang verlaufen soll, von einander trennt. Hingegen hat sich in einer grossen Zahl weiterer Fälle die vom Verf. geäusserte Ansicht bewährt, dass die Rolle des zugesetzten Oxydationsmittels in einer Schwächung der kathodischen Komponente des Wechselstromes besteht. Im Einklange mit dieser Theorie zeigt es sich, dass Auflösung von Platin durch stossweise anodische Polarisation mittelst Gleichstromes bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (SO_2, $FeSO_4$, $SO_2 + FeSO_4$) erfolgt. Da Zerstäubung von Platin durch Einwirkung eines Reduktionsmittels nie beobachtet worden ist, so ist die Hypothese von Brochet und Petit hinfällig. Hiermit steht in Übereinstimmung, dass sich bei einer Versuchsanordnung, wo nach Brochet und Petit die grösste Auflösung zu erwarten wäre, nämlich bei kathodischen Stromstössen und Gegenwart eines Oxydationsmittels (Chromsäure), nur eine ganz geringfügige Gewichtsabnahme des Platins nachweisen liess. E. Abel.

1429. Brochet, A. und **Petit,** J. — *„Elektrolyse mit Wechselstrom.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 102, 1905.

Der Vorwurf Ruers (ZS. f. Elektrochem., 11, p. 10), dessen Arbeiten unvollständig zitiert zu haben, ist unbegründet. E. Abel.

1430. Larguier des Bancels. — *„Influence des électrolytes sur la précipitation mutuelle des colloïdes de signe électrique opposé.“* C. R., t. 140, p. 1647—1649, 1905.

On observe les faits suivants:

1. Le mélange des deux colloïdes de signe opposé donne lieu à une précipitation qui, pour une proportion convenable, est totale: l'addition d'un électrolyte capable de précipiter l'un des deux colloïdes fait obstacle à la précipitation mutuelle de ceux-ci.
2. Le précipité résultant du mélange de deux colloïdes de signe opposé peut être dissocié, en général, par l'addition d'un électrolyte capable de précipiter l'un des éléments du couple.

3. Si à des mélanges contenant une quantité constante d'un colloïde A (négatif, par exemple) et des quantités croissantes d'un électrolyte ne précipitant pas ce colloïde, on ajoute une même quantité d'un colloïde B (positif), on observe les effets suivants: il se produit toujours un précipité; ce précipité est composé, pour des quantités faibles de l'électrolyte, de B seul, enfin, pour des quantités plus fortes encore de l'électrolyte, d'un mélange de A et B.

C. Marie.

Photochemie einschl. Photographie.

1431. Scholl, H. — *„Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber."* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 193—237 und 417—463, 1905.

Die eigenartige Erscheinung, dass eine mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber bedeckte und in angesäuertes Wasser oder in Lösungen der entsprechenden Alkalihaloide getauchte Platinplatte ihre Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit verändert, wenn die Silberhaloidschicht vom Dunkeln ins Licht gebracht wird, wird vom Verf. erneut untersucht, indem er möglichst reine Bedingungen herzustellen bemüht ist und insbesondere die verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Lichtsorten betrachtet. Das reiche Beobachtungsmaterial führt für die Natur der Erscheinung zu etwas komplizierten und teilweise noch recht hypothetisch scheinenden Vorstellungen, die etwa die folgenden sind:

Ein gewisser Teil der beobachteten Belichtungspotentiale ist zurückzuführen auf mehrere Dissoziationsvorgänge, die in feuchtem, von wässerigen Salzlösungen durchdrungenem Jodsilber sich beim Belichten abspielen und mit Auslösung freier elektrischer Elementarquanten, die sich im Jodsilber fortbewegen, verknüpft sind. Zunächst findet am normalen Jodid im ganzen sichtbaren Spektralgebiet, und zwar an Intensität parallel laufend der Grösse des Absorptionsvermögens des Jodsilbers, ein durch die Anwesenheit freien Jods begünstigter Dissoziationsvorgang statt, bei welchem ausser den Ionen des Jodsilbers freie negative Elementarquanten entstehen, die dem Jodsilber metällisches Leitvermögen erteilen, indem sie mit weit grösserer Geschwindigkeit wandern, als elektrolytische Ionen; sie werden im dunklen Jodsilber schnell absorbiert, können aber doch Strecken von mehr als $^1/_{100}$ mm zurücklegen.

Gleichzeitig neben diesem Vorgang muss ein anderer Prozess verlaufen, der einen neuen aus dem normalen Jodid hervorgehenden Stoff erzeugt, welcher im festen Jodsilber gelöst ist und sich in ihm mit grosser Diffusionsgeschwindigkeit verbreitet, welcher auch beim Belichten neue Elektrizitätsträger liefert, aber mit einer maximalen spektralen Empfindlichkeit, die dem obigen gegenüber bei viel längeren Wellen liegt. Da sich für die Konzentration dieses Stoffes ein von Intensität und Farbe des einwirkenden Lichtes abhängiger Gleichgewichtswert nachweisen lässt, der im Violett am grössten, im Rot am kleinsten ist, so ist anzunehmen, dass der Stoff beständige Umwandlung — wohl in die Ausgangsprodukte — erfährt, und dass jener Gleichgewichtswert als Resultat seiner beständigen Bildung und Umwandlung anzusehen ist.

Ausser diesen Prozessen ist wohl ein merklicher Teil der Belichtungspotentiale der als Nebenreaktion jener aufzufassenden Entbindung von freiem Jod zuzuschreiben, das das Potential der Platinelektrode gegen den Elektrolyten erhöht.

A. Becker.

1432. Waentig, P. — *„Zum Chemismus phosphoreszierender Erdalkalisulfide."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 435—472, 1905.

Der Verf. stellt sich die Aufgabe, festzustellen, ob bei dem Vorgang der Lumineszenz chemische Änderungen mit dem phosphoreszierenden Körper vor sich gehen.

Aus der ausführlichen Literaturübersicht exzerpiert der Verf. aus fast allen Arbeiten gemeinsam die Annahme, dass das Vorhandensein einer Verunreinigung nötig ist, um das Zustandekommen einer Lumineszenz zu ermöglichen. Die Zahl der sogenannten reinen lumineszenzfähigen Stoffe ist immer mehr reduziert worden.

Um der Lösung der oben gestellten Frage näherzukommen, untersucht der Verf. die chemische Natur und die Entstehungsbedingungen gut leuchtender Erdalkalisulfide.

Es wird für das Strontiumsulfid der Nachweis geführt, dass Verunreinigungen von Metallsalzen ausserordentlichen Einfluss auf Farbe und Intensität des Phosphoreszenzlichtes haben und dass ein vollständig reines Präparat (das allerdings praktisch nicht darstellbar ist) keine Lumineszenzfähigkeit mehr besitzen würde. Die letzte nicht mehr ganz entfernbare Verunreinigung sind Spuren von Eisen.

Den Hauptteil der Arbeit machen Versuche aus über die Methode zur Erreichung bestleuchtender Präparate aus. Nachdem festgestellt war, dass der Schwermetallgehalt die Phosphoreszenz bedingt, konnte, ausgehend von der Annahme, dass eine feste Lösung sich ähnlich wie eine gewöhnliche verhält, eine Systematik aufgestellt werden. Denn wenn man die Tatsache zugrunde legt, dass die leuchtenden Pulver in bezug auf den Schwermetallzusatz übersättigte Lösungen bei der Untersuchungstemperatur darstellen, so können eine Reihe von Annahmen gemacht werden über Wirkung von Erhitzungstemperatur, Erhitzungsdauer, Abkühlungsgeschwindigkeit und Schmelzmittelzusatz.

Die Versuche, die zunächst mit verriebenem leuchtenden Sulfid bei konstantem Schwermetallgehalt angestellt wurden, ergaben im wesentlichen Übereinstimmung mit der Theorie. Eine zweite Reihe Versuche beschäftigen sich mit dem Studium der Wirkung der Erhitzungsdauer bei verschiedenen Temperaturen unter wechselndem Schwermetallgehalt und werden graphisch geordnet.

Zu erwähnen ist noch die von Verf. gefundene Erscheinung des Übergehens der leuchtenden farblosen in nicht leuchtende charakteristisch gefärbte durch Druckwirkung (beim Zerreiben). Die Farbe ist unabhängig von der Phosphoreszenzfarbe. Dieser Übergang erfolgt unter Abnahme des Volumens und Aufnahme von Arbeit. Es gelang, die beiderseitige Umwandlung bei derselben Temperatur auszuführen.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass zur direkten Lösung der Frage nach Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz und chemischer Änderung angestellte Versuche keine merkliche photochemische Dauerveränderung unter den Versuchsbedingungen ergeben. A. Geiger.

1433. Barnes, J. — *„Über das Spektrum des Magnesiums."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 148—151, 1905.

Die Linie $\lambda = 4481$ erscheint sehr stark im Spektrum zahlreicher Sterne, welche der ersten Vogelschen Klasse angehören, während $\lambda = 4352$ sehr schwach oder nicht vorhanden ist. Da die erstere sich leicht im elektrischen Funken zwischen Magnesiumelektroden, dagegen nur unter be-

sonderen Bedingungen im Lichtbogen erzeugen lässt, während die letztere umgekehrt im Bogen leicht auftritt und bei Funkenentladung höchstens mit schwacher Intensität erscheint, herrschte früher vielfach die von Scheiner ausgesprochene Anschauung, dass die Temperatur der absorbierenden Schicht bei jenen Sternen annähernd diejenige des elektrischen Funkens sei und dass bei denjenigen Sternen, in deren Spektrum die Linie 4352 stärker auftritt, etwa die Temperatur des Bogens, die für geringer gehalten wurde, herrsche. Demgegenüber ist für Magnesium speziell von Hartmann gezeigt worden, dass die Anwesenheit oder Abwesenheit dieser Linien kein Zeichen für hohe oder tiefe Temperaturen ist, indem die Linien nicht wohl von der Temperatur, sondern vielmehr von elektrischen Ursachen herrühren.

Seine Versuche, in denen es gelang, das Bogenspektrum des Magnesiums durch blosse Verminderung der Stromstärke in das Funkenspektrum überzuführen, sind vom Verf. vorliegender Arbeit wiederholt worden in der Absicht, weitere Bedingungen aufzufinden, durch welche etwa die Intensität der Magnesiumlinien vergrössert oder verringert würde. Die mit Hilfe eines Konkavgitters erzeugten Spektralphotographien des in Luft und Wasserstoff von variablen Drucken mit veränderter Stromstärke brennenden Bogens ergeben, dass alle Bogenlinien bei abnehmender Stromstärke oder bei abnehmendem Gasdruck schwächer werden, während im Gegensatz hierzu die Funkenlinien unter denselben Verhältnissen an Intensität stark zunehmen. Wird die Linie $\lambda = 4481$ mit einem Bogen im Vakuum erhalten, so ändert sich ihre Intensität nicht bei irgend welcher Änderung in der Stromstärke. Ähnliche Resultate sind für Zink erhalten worden. Es wird erwähnt, dass die Beobachtungen in Zusammenhang zu bringen seien mit neuerdings geäusserten Annahmen Crews, dass die Funkenlinien einem steilen Potentialabfall an den Elektroden entsprechen, indem Dichteänderung des Dielektrikums im Sinne einer Änderung des Potentials wirken könnte; die Versuche im Vakuum wären dadurch gut erklärt. A. Becker.

1434. Krüss, P. — *„Über die Absorption organischer Farbstoffe im Ultraviolett.“* Inaug.-Diss. Jena, 1905, 44 S.; auch ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 257—296, 1905.

Der Verf. hat die Absorption einer grossen Zahl organischer Farbstoffe, insbesondere Triphenylmethan-, Azofarbstoffe und Komponenten der Azofarbstoffe für ein Spektralbereich von $\lambda = 580$ bis etwa 200 $\mu\mu$ untersucht, indem er von 0,1 bis 1 mm variable Schichtdicken derselben in einem Quarztrog vor den Spalt eines Quarzspektrometers brachte und das von ihnen durchgelassene und danach spektral zerlegte Licht eines Induktionsfunkens zwischen Eisen-Kupfer-Elektroden oder Elektroden aus Eisen und der Ederschen Cd-Pb-Zn-Legierung auf einer photographischen Platte aufnahm. Aus den Beobachtungen geht hervor, dass die organischen Farbstoffe auch im Ultraviolett Absorptionsbanden besitzen, deren Zahl und Charakter sich innerhalb der einzelnen Gruppen nicht verändert, so dass es in diesen Fällen möglich ist, aus Absorptionsbeobachtungen die Gruppe eines Farbstoffs abzuleiten. Die Durchlässigkeit der untersuchten Körper für ultraviolettes Licht ist abhängig von dem Vorhandensein und der Zahl der doppelten chemischen Bindungen im Molekül, und zwar wächst die Absorption mit der Zahl der doppelten Bindungen. Die einfachen Benzolderivate zeigen nämlich viel grössere Transparenz als die Derivate des Naphthalins und diese wiederum eine grössere als die Azofarbstoffe. Die Lichtechtheit organischer Farbstoffe ist zwar in gewissem

Zusammenhang mit der Absorption für ultraviolette Strahlen, jedoch gilt nur für Farbstoffe ähnlicher molekularer Konstitution die Regel, dass diejenigen Stoffe am schnellsten im Licht bleichen, die am stärksten absorbieren, wie dies z. B. für die Phtaleïne der Fall ist. Werden manche Azofarbstoffe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so ist der Absorptionscharakter gegenüber den Wasser- oder Alkohollösungen verändert; es müssen also wohl chemische Umlagerungen hierbei stattgefunden haben.

A. Becker.

1435. Crookes, Sir W. — *„On the Phosphorescent Spectra of S δ and Europium.“* Proc. Roy. Soc., 76 A., p. 411—414, 1905.

F. S. Spiers.

1436. Garnett, J. C. Maxwell. — *„Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II (Abstract).“* Proc. Roy. Soc., 1905, 96 A., p. 390—393.

The arrangement of the molecules of a metal must affect their free periods of vibration and thus give rise to corresponding optical properties. By studying the latter the author has deduced information concerning the microstructure of various metal glasses, of colloidal solutions of metals, and of metallic films.

Expressions giving the refractive index and the absorption coefficient of a compound medium consisting of metal

1. in small spheres,
2. in discrete molecules,

diffused through an istotropic non-dispersive transparent medium are arrived at, in terms of the optical constants of the normal metals. It is found that when the proportion of metal is small, spheres so diffused that there are many to a wave-length will produce colours that vary with the refractive index of the solvent, while diffused molecules of any metal produce a colour independent of that index. The results are extended to the cases of spheres or molecules of gold, silver, and copper, diffused in glass, water, and vacuum, and the absorption values obtained compared with those for gold ruby glass, silver-stained glass, and copper ruby glass, and thus the known optical properties of these glasses and of colloidal solutions are satisfactorily explained as being due primarily to the presence of diffused small spheres (not molecules) of the respective metals. On the other hand in the cases of some glasses, e. g. cobalt glass, the colours cannot be due to the diffused metal.

All glasses would appear to contain free ions of metal and by discharging these ions and so reducing the metal, cathode and Becquerel rays are able to colour glasses.

The optical properties of metallic films are also deduced and compared with those actually observed by Faraday and by Beilby.

In conclusion the author suggests that many forms of metals hitherto considered allotropic (cited by Roberts-Austen in his „Metallurgy“, p. 90) because possessing optical properties different from the normal, are merely cases of fine division.

F. S. Spiers.

1437. Eydman, Jr. F. H. — *„Over colorimetrie en over een colorimetrische methode om de dissociatie-constanten van zuren te bepalen.“* (Über Kolorimetrie und eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren.) Mit 1 Tafel. Kon. Akad. v. Wet., Amsterdam, 1905—1906, p. 97—107.

Farbstoffsäuren, deren Anionen eine andere Farbe aufweisen als die freien Säuren, ändern durch Verdünnung ihrer wässerigen Lösung die Farbe in der Richtung der Farbe der Anionen infolge des Fortschreitens der Dissoziation. Verwendet man zur Verdünnung aber eine Lösung einer farblosen Säure, welche isohydrisch mit der Farbstoffsäurelösung ist, so erhält man keine Farbenänderung. Durch Hinzugeben von Wasser und Säure bestimmt man die Konzentration, wobei die Säure isohydrisch mit der Farbstofflösung ist, d. h. die Farbe wieder dieselbe geworden ist. Wenn man also von einigen Säuren die isohydrischen Konzentrationen bestimmt und von einer der Säuren die Dissoziationskonstante kennt, kann man dieselbe bei den anderen Säuren berechnen. Einige Beispiele stimmen gut mit früher gefundenen Werten. G. L. Voerman.

1438. Schläpfer, V. — *„Photoaktive Eigenschaften des Kaninchenblutes.“* Pflüg. Arch., Bd. 108, H. 10—12, p. 537—562, 1905.

Der Verf. fasst das Ergebnis seiner Untersuchungen folgendermassen zusammen:

Das Blut und gewisse Organe des Kaninchens besitzen die Fähigkeit, eine Art Lichtstrahlen auszusenden, die die photographische Platte in charakteristischer Weise verändern (Photoaktivität).

Diese Eigenschaft beruht auf vitalen und postvitalen Oxydationsprozessen, an denen sich höchstwahrscheinlich Körper aus der Gruppe des Lezithins vor allem beteiligen, die gleichsam den Kern (die molekulare Integrität) darstellen, dessen Erhaltensein Photoaktivität verbürgt; hat doch nach Czapek das Lezithin die Eigenschaft, sich mit allen möglichen Körpern zu verbinden und im Abbau geschont zu werden. Diese Photoaktivität wird zweifelsohne beeinflusst vom Sonnenlichte, in welchem Grade ist vorderhand noch unentschieden.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass dem Blute hierbei gleichsam die Rolle eines Lichtüberträgers zukommt, an der sich vor allem das Hämoglobin im bestimmten Sinne beteiligen könnte.

(Pathol.-anatom. Inst. d. Univ. Zürich.) H. Aron.

Chemie.

1439. Haber, F. und **van Oordt,** G. — *„Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen. (Definitive Mitteilung.)“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 341—378, 1905.

Nach einigen Angaben der Literatur schien es nicht unmöglich, dass sich mit einigen Metallen (M = Ca, Ba, Mn) folgende Reaktionen verwirklichen liessen:

$$Ca_3N_2 + 6\,H_2 = 3\,CaH_2 + 2\,NH_3 \quad (a)$$
$$3\,CaH_2 + 2\,N_2 = Ca_3N_2 + 2\,NH_3 \quad (b)$$

Dies würde eine Synthese des Ammoniaks aus den Elementen bedeuten, wobei das Metall durch Einwirkung von Stickstoff und Wasserstoff abwechselnd in Nitrid und Hydrid übergeführt wird. Diese Reaktion kann ev. schneller verlaufen als die direkte Vereinigung der Elemente und somit technische Vorteile bieten. Allerdings würde immer nur soviel NH_3 gebildet werden wie dem Gleichgewicht

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

bei der Versuchstemperatur entspricht.

I. Gleichgewicht von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak.

Gearbeitet wurde etwas oberhalb 1000° mit strömenden Gasen von 1 Atm. Gesamtdruck; der Wasserstoff hatte $^3/_4$ Atm., der Stickstoff $^1/_4$ Atm. Druck, weil theoretisch dies Mengenverhältnis die günstigsten Ergebnisse versprach. Als Katalysatoren für die NH_3-Bildung dienten Eisen oder Nickel, die bei hohen Temperaturen NH_3 katalytisch fast völlig zersetzen, demnach auch die Bildung von NH_3 beschleunigen müssen. Zuerst wurde NH_3 über den Katalysator geleitet, sodann das Gas vom noch vorhandenen NH_3 befreit, wieder über den Katalysator geleitet und das neugebildete NH_3 abermals absorbiert. Stimmten beide NH_3-Mengen überein, so war Erreichung des Gleichgewichtes gesichert.

Über den Apparat vgl. das Original. Eisen, welches bei langdauernden Versuchen seine Wirksamkeit nicht verliert, katalysiert schneller als Nickel. Aus den Versuchen ergibt sich, dass bei 1020° Gleichgewicht vorhanden ist, wenn von 1000 Molen NH_3 999,76 zerfallen sind; dies entspricht folgenden Partialdrucken $p_{N_2} = 0{,}25$ Atm., $p_{H_2} = 0{,}75$ Atm., $p_{NH_3} = 0{,}12 \cdot 10^{-3}$ Atm. Die Gleichgewichtskonstante ist $k_{(1020^0)} = 2706$. Hieraus lässt sich nun für alle Temperaturen die Gleichgewichtszusammensetzung der Gemische von Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak berechnen, für den Fall, dass der Gesamtdruck 1 Atm. ist und dass die Mengen von N und H die stöchiometrischen seien.

Temperatur in ° C.	Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischungen in Vol-%		
	H_2	N_2	NH_3
27	1,12	0,37	98,51
327	68,46	22,82	8,72
627	74,84	24,95	0,21
927	75,00	25,00	0,024
1020	75,00	25,00	0,012

Es ergibt sich, dass bei höheren Temperaturen (über Rotglut) niemals erhebliche NH_3-Mengen erzeugt werden können.

II. Ammoniakbildungen mit Zwischenreaktionen.

a) Versuche mit Kalziumverbindungen. Bei der Untersuchung der oben erwähnten Reaktionen a und b bei verschiedenen Temperaturen ergab sich, dass aus C_3N_2 und H_2 von 600° an aufwärts Ammoniak entsteht, während sich aus CaH_2 und N_2 nachweisbare Ammoniakmengen nicht bilden. Dies steht in Einklang mit den Gleichgewichtsbestimmungen, wenn man die Umkehrbarkeit der Reaktion

$$Ca_3N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 3\,CaH_2 + N_2$$

voraussetzt. Tatsächlich lässt sich durch H_2 oder N_2 diese Reaktion nach beiden Richtungen lenken, doch geht sie in keinem Fall zu Ende, was darauf schliessen lässt, dass Ca_3N_2 und CaH_2 nicht selbständige Phasen sind. Mit einem Wasserstoff von 0,31% Stickstoff wird — ziemlich unabhängig von der Temperatur — Ca_3N_2 zum Teil in Hydrid verwandelt, so dass auf 100 Teile Ca_3N_2 15 Teile CaH_2 kommen; wird dies Produkt mit Stick-

stoff behandelt, so kommen auf 100 Teile Ca_3N_2 10 Teile CaH_2. Aus weiteren Versuchen über diese Reaktionen wird dann der Schluss gezogen, dass die Ammoniaksynthese durch die Verknüpfung der Reaktionen

$$Ca_3N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 3\,CaH_2 + N_2 \text{ und}$$
$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

etwas, aber nicht wesentlich erleichtert wird.

b) Versuche mit Mangan. Als Zwischenstoffe für die NH_3-Synthese kommen hier nicht Hydrid und Nitrid, sondern Metall und die beiden Nitride (Mn_5N_2 und Mn_3N_2) in Betracht. Bei Einwirkung von ganz trockenem Wasserstoff auf Nitrid zeigte sich deutliche Ammoniakbildung von 530° an aufwärts. Das Stickstoffnitrid (es ist nicht sicher, ob neben Mn_3N_2 auch Mn_5N_2 existiert) wird also durch Wasserstoff zu Metall reduziert und weitere Versuche zeigten die Umkehrbarkeit der Reaktion. Aus dem Nitrid und Wasserstoff entsteht aber auch freier Stickstoff, so dass man diese Reaktion als Dissoziation des Nitrides betrachten kann, die sich mit Ammoniakbildung aus den Elementen kombiniert. Praktische synthetische Erfolge sind — wegen der erforderlichen hohen Temperatur — auch beim Mangan nicht zu erwarten, obwohl hier die Verhältnisse günstiger liegen als beim Kalzium.

Mit glühenden Eisendrähten lässt sich qualitativ die NH_3-Bildung aus den Komponenten leicht demonstrieren. Koppel.

1440. Brühl, J. W. und **Schröder**, H. — *„Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen).“* II. Verhandl. d. naturhist.-med. Ver. in Heidelberg, 8, p. 181—200, 1904, ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 1—18, 1905.

1441. *„Über Natrazetessigester und Bildung analoger Salze in Lösungen.“* Chem. Ber., 38, p. 220—226, 1905.

In früheren Untersuchungen (s. dieses Centralbl., II, p. 154) war nachgewiesen worden, dass die Natriumsalze des *Kamphokarbonsäureester*, ketoförmiger Gebilde der Struktur

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH \cdot CO_2R\\ \cdot\\ C:O\end{array}\right. ,$$

die tautomere Enolform

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C \cdot CO_2R\\ \cdot\cdot\\ C \cdot O \cdot Na\end{array}\right.$$

besitzen, gleichgültig in welcher Art von Lösungsmitteln — dissoziierenden oder assoziierenden — diese Salze gebildet werden. Es war nun von besonderem Interesse, zu prüfen, ob diese prompte Umlagerung der ketoförmigen β-Ketonsäureester in enolförmige Salze auch bei dem einfachsten und typischen Vertreter dieser Klasse von Körpern, dem Stammvater der *„tautomeren“* Verbindungen, nämlich dem *Azetessigester*, stattfindet.

Das Prinzip der Untersuchung war das auch bei den Kamphokarbonsäureestern angewandte. Das heisst, es wurde der Azetessigester mit der äquimolaren Menge von absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung vermischt und die spektrochemischen Funktionen der Bestandteile der Lösung vor und nach der Vermischung (Salzbildung) ermittelt. Durch Vergleichung dieser physikalischen Funktionen musste sich ergeben, ob der Azetessig-

ester im gelösten Zustande (resp. sein Radikal in dem gelösten Salze) die gleiche chemische Konstitution besitzt, wie im homogenen, ungelösten Zustande, oder ob durch die Salzbildung eine wesentliche Änderung und event. welcher Art stattfindet.

Es ergab sich, dass die spektrochemischen Funktionen des in der Salzlösung enthaltenen, gelösten Azetessigesters ganz andere und numerisch weit höhere sind als die des ungelösten, homogen flüssigen Azetessigesters, und hieraus folgt mit voller Bestimmtheit, dass der Azetessigester — wie auch bei den Kamphokarbonsäureestern der Fall ist — bei der Salzbildung momentan und total umgewandelt — enolisiert wird.

Zugleich ergab sich auch die Unzulässigkeit der Annahme, dass die Körper vom Typus des Natrazetessigesters (zu welchem auch die Natrium-Kamphokarbonsäureester gehören) in *alkoholischen* Lösungen aus Additionsprodukten bestehen könnten, gebildet nach dem Schema:

$$C_6H_{10}O_3 + C_2H_5ONa = C_8K_{15}NaO_4.$$

wobei dem vermeintlichen Additionsprodukte des Azetessigesters die Konstitution

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2R \\ \quad \cdot \qquad\quad ONa \\ C(CH_3) \langle \\ \qquad\qquad\quad OC_2H_5 \end{array}$$

zugeschrieben wurde. Alle Beobachtungen bestätigten vielmehr die Auffassung, dass die Reaktion auch in alkoholischen Lösungen keine additive, sondern eine substitutive ist, nämlich:

$$C_6H_{10}O_3 + C_2H_5ONa = C_6H_9NaO_3 + C_2H_5 \cdot OH,$$

wobei also das gebildete Mol Alkohol nicht einen Bestandteil des Salzes selbst bildet.

Durch diese und die früheren Versuche mit den Kamphokarbonsäureestern ist der Vorgang der Salzbildung in Lösungen bei Körpern vom Typus der β-Ketonsäureester vollständig festgestellt und es ist mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass in allen Fällen eine Umlagerung (Enolisierung) dieser als Pseudosäuren fungierenden, tautomerisierbaren Gebilde stattfindet. Damit ist eine Jahrzehnte lange Streitfrage endgültig zur Entscheidung gebracht worden.

Heidelberg, Universität. Autoreferat (J. W. Brühl).

1442. Gutbier, A. und **Hofmeier**, G. — *„Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 77—80, 1905.

Nach Blake kennt man vier verschiedene Modifikationen kolloidalen Silbers, eine weisse, gelbe, rote und blaue, von denen nur die beiden letzteren haltbar sind.

Bei Verwendung von Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel erhielten nun die Verff. bei Anwesenheit von Gummi als Schutzmittel aus Silbernitrat, Silbersole, die auch nach der Dialyse und Eindampfen der so gereinigten Lösung sehr gut haltbar sind.

Je nach der Konzentration des verwendeten Silbernitrats war die Farbe der Sole eine verschiedene.

Ameisensäure und Hydroperoxyd sind zur Reduktion unbrauchbar.

Bei Verwendung von schwefelsaurem Phenylhydrazin als Reduktionsmittel wurde ein Hydrosol erhalten, das nach der Dialyse schwarz, und im durchfallenden Licht grün gefärbt war. Nach Verf. handelt es sich hier möglicherweise um ein Gemisch von blauem und gelbem kolloidalen Silber.

Unterphosphorige Säure gab ein mit der Zeit tiefrot werdendes braunes Hydrosol, das, zum Sieden erhitzt, schliesslich olivgrün — im durchfallenden Licht blieb es rot — wurde und diese Farbe auch nach der Dialyse behielt.

R. Kremann.

1443. Gutbier und **Trenkner**. — *„Über die Halogenverbindungen des Rutheniums.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 166—187, 1905.

Die Verff. beschreiben zunächst die Methode der Reindarstellung des Rutheniums sowie die einschlägigen Analysenmethoden. Es gelang den Verff. weder durch Erhitzen von Ruthenium im Chlorstrom, wie von Clain (Lieb. Ann., Bd. 63, p. 359) angegeben, im Rutheniumchlorür der Formel $RuCl_2$ zu erhalten, noch die Existenz einer wasserhaltigen Modifikation dieser Verbindung einwandfrei nachzuweisen. Auch die Frage nach der Existenz eines Rutheniumtetrachlorids der Formel $RuCl_4$, konnte einwandfrei nicht bejaht werden. Nur durch Eindampfen einer Lösung von Rutheniumtetroxyd mit Salzsäure erhielten die Verff. ein Chlorid der Formel Ru_2Cl_6, das sie als „Rutheniumsesquioxyd“ bezeichnen. Ebenso konnten die Verff. nur ein Bromid der Formel $RuBr_2$ und ein Jodid RuJ_2, ersteres durch Eindampfen von Rutheniumtetroxyd mit Bromwasserstoffsäure, letzteres durch Umsetzung oben erwähnten „Rutheniumsesquichlorids“ mit „Kaliumjodid“ erhalten. „Rutheniumsesquichlorid“ und „-Sesquibromid“ geben mit Metallchloriden bezw. Bromiden Doppelsalze vom Typus

$$Ru_2Cl_4 \cdot 4\,MeCl \text{ und } Ru_2Br_6 \cdot 4\,MeBr.$$

Dem „Rutheniumsesquijodid“ kommt diese Fähigkeit nicht zu.

Dagegen haben alle „Rutheniumsesquihalogenide“ die Fähigkeit mit Ammoniakgas additionelle Verbindungen der allgemeinen Formel

$$Ru_2X_6 \cdot 7\,NH_3$$

zu liefern.

Dem Ref. würde es wünschenswert erscheinen, wenn mit dem alten unverständlichen Namen „Sesquiverbindung“ gebrochen würde. Die Bezeichnung Rutheniumtrichlorid, -Tribromid, -Trijodid wäre zutreffender.

R. Kremann.

1444. Bruni, G. — *„Über die Kupfer- und Nickelsalze einiger Aminosäuren.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 93—94, 1905.

Der von H. Ley in seiner Arbeit „Über innere Metallkomplexsalze“ (ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, 1904, p. 954) publizierte Nachweis der Konstitution der Metallsalze von α-Aminofettsäuren war schon vorher vom Verf. im Verein mit Fornara (Rend. d. Accad. Lincei, 13, 1904, I, 26) erbracht worden. Das Ausbleiben der gewöhnlichen Metallionenreaktionen sowie die Farbe der wässerigen Lösungen spricht deutlich für das Vorhandensein eines inneren Komplexsalzes, dem im Falle der untersuchten Kupfer- und Nickelsalze die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2 \searrow \\ | \quad \rangle NH_2 \searrow \\ COO \nearrow \qquad \searrow \\ \qquad\qquad\quad \rangle Cu \\ COO \searrow \qquad \nearrow \\ | \quad \rangle NH_2 \nearrow \\ CH_2 \nearrow \end{array} \quad \text{oder} \quad \left|\begin{array}{c} NH_2 - CH \cdot COO' \\ Cu \\ NH_2 - CH \cdot COO' \end{array}\right|$$

zukommt. Verf. hält die letztgenannte Struktur für die wahrscheinlichere und stellt weitere Mitteilungen in Aussicht. Kryoskopische und Leitfähigkeitsbestimmungen sind zur Entscheidung der hier beregten Frage nicht völlig einwandsfrei.

E. Abel.

Bücherbesprechungen.

1445. Curry, C. E. — *„Electromagnetic Theory of Light."* Vol. I, London, 1905, Macmillan & Co., St. Martin Street, W.C., Pp. 400, Price 12/net.

The aim of this work is to derive the usual mathematical relationships which give expression to the various phenomena of light from the system of differential equations for the electromagnetic field generally known as Maxwell's theory. The present volume deals with the more familiar phenomena of light, polarisation, interference, diffraction, reflection and refraction &c. &c., such as can be explained by Maxwell's theory; a second volume is promised which will discuss instances where the theory fails. The book possesses the advantage of each chapter being more or less independent of its fellows, and interest is added by the author's not confining his attention to the Maxwellian standpoint, but also treating each branch of the subject historically. The author's treatment, clear as it is, is perhaps often too exclusively purely mathematical, the physical aspects of the subject being lost sight of in the delights of analytical developments. This, however, should not prevent the physical student from studying a book that will undoubtedly help him to understand and more fully appreciate the wide and comprehensive scope of Maxwell's scheme of equations. But he must not lose sight of the fact that equations after all can never be more than, in the language of Prof. Schuster, the framework of a physical theory. F. S. Spiers.

1446. Brühl, J. W. — *„Die Entwickelung der Spektrochemie."* (Vortrag, gehalten vor der Royal-Institution zu London am 26. Mai 1905.) J. Springer, Berlin, 1905. Pr. 1 Mk.

In der kurzen Zeit von einer Stunde hat der Verf. die Forschungsergebnisse eines Vierteljahrhunderts vorzuführen verstanden, wie es eben nur in der gehaltvollen Weise geschehen kann, wenn, wie es hier der Fall ist, der Autor dem Gebiete, das er behandelt, selbst ein kräftiger Grundpfeiler ist.

Der Verf. beginnt mit dem aus der Emanationstheorie abgeleiteten Refraktionsausdruck Newtons $\frac{n^2-1}{d}$, der mit dem Absterben der Emanationstheorie durch Gladstones Untersuchungen durch den Ausdruck $\frac{n-1}{d}$, als konstant mit der Temperatur abgelöst wurde. Nun kommt der Verf. auf die Untersuchungen von Landolt zu sprechen, der den Begriff der Molekularrefraktion einführte und fand, dass diese Eigenschaft im allgemeinen eine additive sei.

In anziehender Weise schildert nun der Verf., wie er die Ausnahmen der Landoltschen Summationsregel, auf die schon Gladstone hinwies, zu erklären vermochte, dadurch, dass die Ausnahmen nur an ungesättigten Kohlenstoffverbindungen zu beobachten war. Wenn man für jede doppelte Bindung ein Plus von 2 Einheiten der Atomrefraktion in Rechnung zieht, dann gilt die Landoltsche Regel.

Sodann kommt der Verf. auf den Refraktionsausdruck der beiden Lorenz (Lorentz) zu sprechen, der sich noch besser den Tatsachen anschliesst als der Gladstonesche. Zum Schluss bespricht der Verf. noch die wichtigsten Apparate zur Bestimmung des Brechungsvermögens.

Die lebendige Weise der Schilderung, die für den ersten Moment den Leser ungewohnt berührt, zeigt den Verfasser als einen gewandten Rhetor

und erweckt im Leser den Wunsch, die vorliegende Materie durch das lebendige Wort vermittelt zu geniessen. R. Kremann.

1447. Abegg, R. — *„La teoria della dissociazione elettrolitica.“* (Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation.) Italienische Übersetzung von A. **Chilesotti**, mit e. Vorwort von A. **Miolati**. Turin, Rosenberg & Sellier, Sammlung „Scientia“, H. 2, 133 S. Fr. 3.

Vorzügliche Übersetzung der in der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens im Jahre 1903 erschienenen Abeggschen Abhandlung über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. M. G. Levi.

1448. Frölich, O. — *„Die Entwickelung der elektrischen Messungen.“* Die Wissenschaft; Samml. naturwissensch. u. math. Monographien, H. 5. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1905, S. XII + 192. Preis 6 Mk.

Dem Titel entsprechend, enthält vorliegende Monographie eine Darstellung des Werdeganges der elektrischen Messungen, von der Entdeckung der Einwirkung des Stromes auf das Magnetfeld durch Oersted bis zu den elektrischen Registrierapparaten unserer Tage. Dass bei der Grösse des mehr als acht Jahrzehnte umfassenden Zeitraums, in welchem sich die Elektrizitätslehre und mit ihr die Elektrotechnik und elektrische Messkunde in ununterbrochenem Entwickelungsgange entfaltete, nur jene Entwickelungsstufen ausführlich besprochen werden konnten, welche auf die Fortschritte der elektrischen Messmethoden von erheblichem Einflusse waren, versteht sich von selbst. Der Verf. scheidet seine wesentlich von historischem Gesichtspunkte geschriebene Monographie in zwei Teile, in die Beschreibung der Messinstrumente und in die Beschreibung der Messmethoden. Dass in beiden Teilen mehr den Bedürfnissen des Praktikers als des Theoretikers Rechnung getragen wird, ist durch Anlage und Zweck des Buches hinreichend begründet; die Monographie verspricht daher dem Elektrotechniker und wohl auch praktischem Elektrochemiker von grösserem Nutzen zu werden, als dem physikalischen Chemiker, der es allenfalls — von seinem Standpunkt aus betrachtet — nicht ganz ohne Lücken finden wird. Indessen ist die physikalisch-chemische Messmethodik bekanntlich anderseitig in so ausgezeichneter Weise behandelt, dass der theoretische Elektrochemiker sich vorliegender Monographie hauptsächlich ihres elektrotechnischen Inhalts halber bedienen dürfte, und diesfalls sicherlich stets mit Vorteil.

Das inhaltsreiche, auch äusserlich schön und mit guten Abbildungen ausgestattete Werk bespricht die Entwickelung der Strom- und Spannungsmesser, der Widerstandsapparate, der Apparate zur Messung magnetischer Eigenschaften, der elektrischen Wärmemesser, der Elektrizitätszähler, der elektrischen Registrierapparate und Geschwindigkeitsmesser; dann die Methoden der Strom-, Spannungs-, Widerstands- und Selbstinduktionsmessung. S. 94 hätte wohl gelegentlich der — allerdings nur sehr kurzen — Beschreibung des Lippmannschen Kapillarelektrometers der Hinweis nicht unerwähnt bleiben dürfen, dass dieses Instrument speziell als Nullinstrument ausgezeichnete Dienste zu leisten vermag; auch die Wesenseigenschaften des Clark- und Westonelementes (S. 149) und die Vorzüge des letzteren gegenüber dem ersteren hätten mehr betont werden sollen. Doch ist das Buch im übrigen gut geschrieben und kann daher bestens begrüsst und warm empfohlen werden. E. Abel.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. November 1905. No. 22.

Physik.

1449. Walter, B. — *„Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 367—374, 1905.

Der Verf. hat eine photographische Platte mit Blenden bedeckt, deren Öffnungen mit dünnem Aluminiumblatt, Glas und Platinfolie geschlossen waren und diese Kombination gleichmässig der Strahlung des Radiotellurs ausgesetzt. Die erhaltenen Abdrücke liessen erkennen, dass man es hierbei nicht allein mit den bekannten Becquerelstrahlen zu tun habe, die z. B. entgegen der Beobachtung durch das Aluminium hätten am leichtesten hindurchgehen müssen, sondern dass noch eine neue, der ultravioletten ähnliche Strahlung hinzukomme, die ihren Ursprung in der zwischen Platte und Radiotellur befindlichen Luft haben müsse. Dem entsprechen die weiteren Resultate, dass diese zweite Strahlung im Vakuum nicht auftritt und dass sie in ihrer Intensität stark veränderlich ist, wenn statt der Luft irgend ein anderes Gas als durchstrahltes Medium benutzt wird; besonders bei Stickstoff ergaben sich sehr starke photographische Eindrücke. A. Becker.

1450. Pohl, R. — *„Über das Leuchten bei Ionisation von Gasen. Zur Deutung der Versuche des Herrn B. Walter.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 375—377, 1905.

Es werden die vorbesprochenen Versuche mit Erfolg wiederholt und wenige neue Beobachtungen gemacht, die dartun sollen, dass die obige neue Lichtstrahlung eine Folge der Leitfähigkeit der Gase sei. Ref. muss bekennen, dass ihn weder die Versuche noch die daran geknüpften Erwägungen davon überzeugen könnten. A. Becker.

1451. Muñoz del Castillo, José. — *„Absorpción, por el zinc, de la emanación de un mineral uranífero de Valencia de Alcántara.“* (Absorption der von einem uranhaltigen Mineral aus Valencia de Alcántara ausgesandten Emanation durch Zink.) Rev. de la R. Acad. de Cience, t. II, p. 725—728, Madrid, 1905.

Der Verf. stellte folgendes Experiment an: „Eine kleine Menge eines uranhaltigen Minerals aus Valencia de Alcántara wurde gepulvert und in folgender Anordnung in der Dunkelheit auf eine photographische Platte gelegt: Auf der Platte lag zunächst ein Stück schwarzen Papiers, darauf ein Zinkring von 6 cm Durchmesser und 5 mm Höhe; in dem Zinkring befand sich das Mineral. Nach 35 Tagen wurde die Platte entwickelt und es ergab sich:

1. dass das Mineral (die aktivierende Substanz) nur einen ausserordentlich schwachen und
2. das Zink (die aktivierte Substanz) einen viel stärkeren Eindruck auf der photographischen Platte hervorgerufen hatte, also grössere Strahlungsenergie als das Mineral selbst besass.“

Das Zink, so erklärt der Verf. den Versuch, verhält sich zu der Emanation ähnlich so wie etwa das Palladium gegenüber dem Wasserstoff. Die Photographie ist der Abhandlung in ausgezeichneter Reproduktion beigegeben. Werner Mecklenburg.

1452. Retschinsky, T. — *„Über die Wiedervereinigung der Ionen in Luft."* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 518—548, 1905.

Es wird die Grösse des sich zwischen zwei Metallplatten in durch Radiumchlorid leitend gemachter Luft einstellenden Stromes gemessen und seine Abhängigkeit vom Plattenabstand, vom Gasdruck und der ihn erzeugenden Spannungsdifferenz zwischen den Platten ermittelt, wie es in ähnlicher Weise von früheren Beobachtern geschah. Dann gestatten eine von Riecke und eine von Stark angegebene Methode aus den Ergebnissen der Beobachtung die Grösse des Koeffizienten α der Wiedervereinigung der gebildeten Ionen zu berechnen. Der Verf. findet nach den beiden Methoden im Mittel für $\frac{\alpha}{\varepsilon}$ (wo ε die Ladung des Elementarquantums) etwa 4090 und 4200 bei Atmosphärendruck. Bei kleinem Plattenabstand ergibt sich α als scheinbar von diesem Abstand abhängig; dies deutet auf den Einfluss einer Adsorption der Ionen an den Plattenoberflächen hin. Mit sinkendem Gasdruck nimmt $\frac{\alpha}{\varepsilon}$ ab und zwar in dem Bereich von 760 bis 200 mm im Mittel um 300 pro 100 mm Druckänderung. A. Becker.

1453. Fürstenau, Robert. — *„Über Leuchterscheinungen beim Reiben evakuierter Röhren."* Münch. med. Wochschr., 52, p. 1286, 1905.

Mit der Hand geriebene elektrische Glühbirnen zeigen bläuliche Luminiszenz; beim Einstellen des Reibens tritt ein vom Kohlenfaden der Lampe herrührendes sekundäres Leuchten auf; in einer geriebenen Lampe befindliche Kohlenfadenbruchstücke werden an die Wand angezogen.

Das Leuchten ist rein physikalischer Natur, physiologische Momente spielen keine Rolle, ebenso keine elektrischen Kräfte.

Verf. sieht als ausschlaggebendes Moment für das Leuchten die Bewegung an. H. Aron.

1454. Warburg, E. — *„Über die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft durch die Entladung aus metallischen Spitzen. 2. Mitteilung."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 1—29, 1905.

Die Bestimmung der Ozonmenge mit der Jodkaliummethode ist genauer als mit der Natriumarsenitmethode, erhebliche Verfälschungen der früheren Resultate sind jedoch durch die Anwendung der letzteren Methode nicht entstanden. Im übrigen sind die Resultate der Arbeit folgende. Die Ozonausbeute hängt augenscheinlich wiederum von der Natur des Spitzenlichtes ab, nimmt bei negativem Spitzenpotential mit der Stromstärke zunächst ab, um bei höherer wieder zuzunehmen; sie steigt ausserdem mit wachsendem Druck. Der Einfluss der Temperatur war nicht sicher festzustellen. Bei konstanter Dichte scheint die Ausbeute unabhängig von der Temperatur zu sein. Bei positivem Spitzenpotential wächst die gebildete Ozonmenge mit der Ausdehnung des positiven Büschels. Alles, was diesen vergrössert, vergrössert die Ozonmenge. Die Ozonausbeute aus Luft hängt sehr von der Geschwindigkeit des Luftstromes ab; vergrösserte Geschwindigkeit verringert die Ozonmenge. Wechselstrom liefert weniger Ozon als Gleichstrom unter den günstigsten Bedingungen. W. Kösters.

1455. Klüpfel, K. — *„Untersuchung des Übergangs elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen."* (Auszug aus der Marburger Diss. 1903.) Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 574—583, 1905.

Ein Jodometer als Vergleichsvoltameter, eine Jodkaliumzelle mit einer im Abstand von 1—6½ mm darüber befindlichen Platinspitze, sowie eine Stromquelle (20plattige Influenzmaschine) waren in einen Kreis geschaltet. Nachdem die durch Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure an der Oberfläche des Jodkaliums veranlasste Jodabscheidung auf ein Minimum beschränkt war, ergab sich, dass die Jodabscheidung an der Grenze zwischen Lösung und Dampf das Faradaysche Gesetz befolgt; das gleiche Resultat wurde für die Kalilaugenmenge gefunden, wenn der Platinstift zur Kathode gemacht wurde. Zur Erklärung der Entstehung obengenannter Gase nimmt Verf. an, dass die Molekeln des Gases resp. Dampfes über der Flüssigkeit durch den Stoss der eindringenden Ionen ionisiert würden; ein Teil der so gebildeten Ionen trete dann zu anderen als den ursprünglichen Verbindungen zusammen: Ozon, salpetrige Säure, Wasserstoffsuperoxyd.

Analoge Deutung erfährt die folgende Erscheinung, die Verf. ebenfalls quantitativ untersucht hat: bei grosser Stromdichte wird eine elektrolytische Flüssigkeit an den Elektroden bis zum Verdampfen erhitzt, so dass auch hier der Strom eine Dampfschicht zu passieren hat. In Schwefelsäure wird dann ausser den normal elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff- und Sauerstoffmengen ein aus Knallgas bestehender Überschuss entwickelt. Der nach Fortnahme dieses übrigbleibende Rest war wiederum dem Faradayschen Gesetz entsprechend. Rudolf Schmidt.

1456. **Einstein,** A. — „*Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.*" Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 549—560, 1905.

Nach der molekularkinetischen Wärmetheorie unterscheidet sich ein gelöstes Molekül von einem suspendierten Körper lediglich durch die Grösse. Wie durch Betrachtungen über den Diffusionsvorgang gezeigt wird, müssen deshalb in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Grösse infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von einer solchen Grösse ausführen, dass sie leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können, da die mittlere Verschiebung der Teilchen in 1 Minute etwa 6 Mikron wäre. Wenn sich diese Bewegung wirklich beobachten lässt, so wäre damit gezeigt, dass die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen ist; erwiese sich aber umgekehrt die Voraussage als unzutreffend, so wäre damit ein gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme sprechendes Resultat gegeben. A. Becker.

1457. **Poynting,** J. H. and **Phillips,** Percy. — „*An Experiment with the Balance to find if Change of Temperature has any Effect upon Weight.*" Proc. Roy. Soc., 76 A, 1905, p. 445—457.

In previous experiments on gravitative action the temperature has not varied more than a few degrees. The ideal experiment, measurement of the attraction between two bodies first at a normal temperature and then at that of liquid air, is too difficult to carry out, so the less direct method of weighing (in which only one of the bodies varies in temperature) had to be adopted. The object weighed was a brass cylinder of 266 grammes, counterpoised (in vacuo) by an equal cylinder. The former could be heated by steam and cooled by liquid-air. The Paper describes in full detail the apparatus, the method, and the precautions taken.

After eliminating all causes of disturbance the authors conclude that between 15 ° and 100 ° there is not a change greater than 1 in 10^9 per 1 ° C., and between 16 ° C. and — 186 ° C. there is not a change in weight greater than 1 in 10^{10} per 1 ° C. The authors add that there is reason to believe that even the small final differences are due to gas action or air currents. F. S. Spiers.

1458. Duff, A. W. — „*Poiseuille's Law at Very Low Rates of Shear.*" Phil. Mag. (6), 9, p. 685—692, 1905.

The discrepancies between different methods of measuring viscosity, the contradictory results obtained in testing the effect of electrostatic stress on viscosity, and other considerations have led the author to test Poiseuille's law at much lower rates of shear than usual.

To get a low rate of shear with a measurable rate of outflow, small pressures and a tube of large radius were employed. Two large beakers were connected by the tube which passed into the vessels through rubber stoppers; the differences of level in the beakers were measured by means of optical levers. The two liquids experimented with were distilled water and a heavy kerosene. The author's conclusions are

1. Poiseuille's law holds good to within 1 per cent. for kerosene and pure water between rates of shear of 5 and 500,000 radians per second in the case of water, and between 0,2 and 20,000 radians per second in the case of kerosene; or the coefficients of viscosity of those liquids are constant within these limits.
2. Very minute quantities of the constituents of glass dissolved out by water have very large effects on the viscosity of water at low rates of shear.
3. Differences of rates of shear (at least within the above limits) do not seem to account for the lack of perfect agreement between different methods of measuring viscosity, and between different methods of testing the effect of electrostatic stress on viscosity: water and kerosene (within the above limits) do not afford any support for the view that at low rates of shear liquids may approximate in condition to plastic solids. W. W. Taylor.

1459. Bolle, J. et **Guye**, Ph. A. — „*Tensions superficielles de quelques liquides organiques.*" J. de Ch. ph., t. 3, p. 38, 1905.

Mesures par ascensions capillaires relatives au phénol, aux crésols o. et m., à la quinolénic, et aux isosulfocyanates de butyle et de phényle; ces mesures, généralement effectuées entre 10° et 150°, confirment les résultats antérieurs sur les phénols et la quinolénic; les isosulfocyanates sont normaux à l'état liquide. Les Auteurs.

1460. Geest, J. — „*Über die Doppelbrechung von Natriumdampf im magnetischen Felde.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 166—172, 1905.

Während schon Voigt und Wiechert in glühendem Natriumdampf normal zu den Kraftlinien eines Magnetfeldes die Existenz einer Doppelbrechung nachgewiesen haben, untersucht der Verf. die Doppelbrechung für den Fall, dass Licht eine verschieden stark gefärbte Natriumflamme parallel mit den Kraftlinien durchsetzt. Das linear polarisierte Licht geht nacheinander durch einen Babinetschen Kompensator, die Natriumflamme und ein zweites Nicolsches Prisma und fällt dann auf den Spalt des Spektralapparats. Bei Abwesenheit des Magnetfelds wird dann das Gesichtsfeld

von einer Anzahl horizontaler dunkler Interferenzstreifen durchzogen. Wenn aber bei Erregung des Elektromagneten die Flamme doppelbrechend wird, werden diese Streifen deformiert, und zwar geben die vertikalen Verschiebungen der einzelnen Teile direkt ein Mass für die Doppelbrechung, indem sie der in der Flamme auftretenden Phasendifferenz proportional sind. Es findet sich, dass die D_1-Linie des Natriums in ein Quadruplet und die D_2-Linie sogar in ein Sextuplet zerfällt. A. Becker.

1461. Rogovski, E. — „*Sur la différence de température des corps en contact.*" C. R., t. 140, p. 1179—1180, 1905.

Valeur des différences de températures entre des fils d'argent chauffés par le courant et l'eau dans laquelle ils sont plongés. Ces différences diminuent avec le diamêtre des fils et avec la vitesse d'écoulement de l'eau. C. Marie.

Stöchiometrie.

1462. Guye, Ph. A. — „*Nouvelle méthode pour la détermination physico-chimique exacte des poids moléculaires et des poids atomiques des gaz.*" J. Ch. Ph., t. 3, p. 321, 1905.

Memoire detaillée sur la „méthode par réduction des éléments critiques à 0°", basée sur la relation générale suivante pour le calcul exact du poids moléculaire d'un gaz:

$$M = \frac{22{,}412\ L}{(1 + a_0)(1 - b_0)}$$

où L est le poids d'un litre normal de gaz (c.-à-d. à 0° C. sous 1 atm., au niveau de la mer, soit $h = 0$, et sous la latitude de 45°, soit $\lambda = 45°$); a_0 et b_0 les valeurs que prennent les constantes a et b de l'équation de M. van der Waals à 0° C. et sous 1 atm. norm.

Les valeurs $(1 + a_0)\ (1 - b_0)$ se calculent:

1. pour les „gaz permanents" (dont T_c est en dessous de 0° C.) en posant
$$(1 + a_0)(1 - b_0) = (1 + a)(1 - b) - 0{,}00000210\ T_c;$$
2. pour les „gaz liquefiables" (dont T_c est au dessus de 0° C.) en posant
$$a_0 = a\left(\frac{T_c}{T}\right)^{\frac{3}{2}}\ b_0 = b\left(1 + \frac{T_c - T}{T_c}\right)\left(1 - \beta\frac{p_c}{p}\right)$$
où $\beta = 0{,}0032229$ et T_c est la température critique absolue.

Les valeurs de a et b entrant dans ces relations sont celles déduites de l'équation d'état au moyen des constantes critiques. Le mémoire entre d'ailleurs dans tous les détails de ces calculs numériques.

A l'aide de ces formules et des données les plus sûres concernant les densités des gaz ou est conduit aux valeurs suivantes de leurs poids moléculaires exacts dans le système $O_2 = 32$

H_2	N_2	CO	Ar
2,0153	28,013	28,003	39,866

CO_2	N_2O	SO_2	HCl	CaH_2
44,003	44,012	64,065	36,484	26,018

d'où l'on déduit les poids atomiques suivants:

$H = 1{,}0077$ $S = 32{,}065$ $C = 12{,}002$

$N = 14{,}007$ $Cl = 35{,}476$ $Ar = 39{,}866.$

Ces valeurs confirment celles obtenus par la méthode des densités limites. Autoréféré.

1463. Guye, Ph. A. et **Bogdan,** St. — *„Détermination du poids atomique de l'azote par l'analyse gravimétrique du protoxyde d'azote."* J. Ch. Ph., t. 3, p. 537, 1905.

La première partie du mémoire est consacrée à la discussion des résultats obtenus par les méthodes classiques pour le poids atomique de l'azote; elle conduit à cette conclusion qu'en tenant compte

1. de la précision réalisable dans la détermination gravimétrique d'un rapport atomique et
2. de l'exactitude avec laquelle sont fixés les poids atomiques supposés connus, aucune de ces méthodes classiques n'est susceptible de donner la 2[de] décimale du poids atomique de l'azote.

La seconde partie du mémoire a trait à l'analyse gravimétrique du protoxyde d'azote par la méthode déjà décrite sommairement (Ph. Ch. C. B., 1904, p. 610), qui consiste à decomposer un poids connu de ce gaz avec une spirale de fer chauffée électriquement; l'augmentation de poids de cette dernière donne le poids d'oxygène contenu.

Les expériences sont décrites dans tous leurs détails, de même que la préparation de protoxyde d'azote; les causes d'erreur sont discutées. Le moyenne de 5 expériences conduit à

$$N = 14{,}007$$

ou en valeur arrondée

$$N = 14{,}01.$$

Autoréféré.

1464. Jaquerod, A. et **Bogdan,** St. — *„Détermination du poids atomique de l'azote par l'analyse en volume du protoxyde d'azote."* J. Ch. Ph., t. 3, p. 562, 1905.

Ce mémoire donne la description complète de l'appareil employé, et les données individuelles des expériences dont les résultats ont déjà été publiés succintement (C. R., t. 139, p. 94, 1904; voir aussi ce Ph. ch. C. B., p. 638, 1904). Il a été reconnu, après la première publication, qu'une correction était nécessaire pour tenir compte de l'augmentation de volume produite par la transformation d'une partie du fer de la spirale en oxyde de fer. Cette correction abaisse légèrement le poids atomique de l'azote calculé précédemment. On trouve en effet que le rapport volumétrique des deux gaz $\frac{N_2}{N_2O}$ est égal à 1,00686, valeur qui concorde avec celle fournie par les méthodes physicochimiques. Le poids atomique de l'azote qui en résulte, est $N = 14{,}015$, qui ne diffère que de $\frac{1}{1750}$ de la valeur fournir par l'analyse gravimétrique, et confirme par conséquent la valeur arrondir $N = 14{,}01$.

Autoréféré.

1465. Haentzschel, E. — *„Über die Berechnung der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten."* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 565—573, 1905.

Von Guye und Friderich ist gezeigt worden, wie sich die Konstanten a und b aus den kritischen Werten berechnen lassen; sie geben eine Näherungsformel für b, deren Anwendung jedoch die Benutzung siebenstelliger Logarithmen erfordert. Verf. leitet nun auf geometrischem Wege mit Hilfe der Kegelschnittlehre eine Näherungsformel von grösserer Genauigkeit und so einfacher Art ab, dass die Berechnung meist ohne Anwendung von Logarithmen geschehen kann, dass aber in jedem Fall fünfstellige Logarithmen genügen.

Rudolf Schmidt.

1466. Cuthbertson, C. and **Prideaux,** E. B. R. — *„On the Refractive Index of Gaseous Fluorine.“* Proc. Roy. Soc., 76 A, 1905, p. 426—427 (Abstract).

The fluorine for these experiments was prepared in a copper electrolysing tube, such as used by Moissan. As it was impossible to remove the last traces of air the quantity of fluorine present was measured, by absorption by means of lead filings, at the moment the index was observed. The Jamin refractometer tube was of platinum-iridium, with ends closed by fluorspar.

The mean value for the refractivity $(\mu-1)\ 10^6$ for sodium light was found to be 195, correct to 2 or 3 per cent. This result confirms a theory recently put forward by one of the authors (Phil. Trans., 204 A, p. 323, 1905), that the refractivities of different members of the same chemical group are related in the ratios of small integers. The refractivities of neon, oxygen, and nitrogen, respectively, are $^1/_4$ those of argon, sulphur, and phosphorus, and now that of fluorine is seen to be almost exactly $^1/_4$ that of chlorine $(768 = 4 \times 192)$. F. S. Spiers.

1467. Laemmel, R. — *„Notizen über die Atomwärme fester Körper.“* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 551—557, 1905.

Das Dulong-Petitsche Gesetz wird häufig in der Form ausgesprochen, dass die Atomwärme der festen Körper den konstanten Wert 6,2 oder 6,3 habe. Verf. weist darauf hin, dass das „Gesetz“ in dieser Form unhaltbar sei. Die „Gesetzmässigkeit“ werde dadurch konstruiert, dass man bei Berechnung der Konstante die für die verschiedensten Temperaturen gültigen Werte der spezifischen Wärmen benutzt. Es wird gezeigt, dass man ebenso gut eine konstante Atomwärme von 3,5 herausrechnen kann, wenn man nur geeignete Temperaturen auswählt. Eine Gleichheit der Atomwärmen sei nur in „entsprechenden“ Zuständen der Substanzen, wie es die kritischen Zustände sind, zu erwarten. Da nun Bestimmungen der spezifischen Wärmen bei den kritischen Punkten nicht vorliegen, so berechnet Verf. die Atomwärmen einer Reihe von Elementen für den Schmelzpunkt, bei welchem die Substanzen in „vergleichbaren“ Zuständen sich befänden. Es ergibt sich das überraschende Resultat, dass die Schmelzpunktatomwärmen übereinstimmend 9—10 Kal. betragen, abgesehen von wenigen, allerdings erheblichen Ausnahmen.

Die am Schluss mitgeteilten spezifischen Wärmen von Al, Cr, Mn und Li für weite Temperaturgrenzen lassen die starke Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur erkennen.

Rudolf Schmidt.

1468. Herz, W. und **Knoch,** M. — *„Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. III.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 193—196, 1905.

Im Anschluss an die beiden ersten Mitteilungen mit gleichem Titel (siehe Ref. No. 155 u. 1414) wurde noch die Löslichkeit von Kalziumhydroxyd in Glyzerinwassergemengen bestimmt.

Bei der kritischen Durchsicht des in diesen Arbeiten niedergelegten Tatsachenmateriales sowie der früher von Bodländer (ZS. f. physik. Chem., Bd. 7, p. 308) ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen ergab sich eine annähernde Konstanz für die Löslichkeitsgemenge mittlerer Konzentrationen bei der Berechnung des Ausdruckes

$$\frac{(S + A)\, W}{S + A + W}$$

wobei S die in 100 ccm Lösung befindliche Substanzmenge, W die entsprechende Wassermenge und A die entsprechende Menge des zweiten Lösungsmittels in Grammen darstellt. Inwieweit diesem Quotienten eine reale Bedeutung zukommt, ist auf Grund des vorliegenden Tatsachenmateriales noch nicht zu sagen. Dazu sind weitere Versuche auch bei wechselnden Temperaturen nötig. Autoreferat (Herz).

1469. Winther, Chr. — *„Einige Bemerkungen über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 200—208, 1905.

Es werden, durch den Vortrag P. Waldens (Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 38, p. 345) veranlasst, die Forderungen präzisiert, welche an polarimetrischen Untersuchungen zu stellen sind. Die Dispersion soll durch die Dispersionskoeffizienten (nicht durch die „spezifische Rotationsdispersion"), die Änderung der Drehung mit der Temperatur durch geeignete Interpolationsformeln ausgedrückt werden, wobei es unbedingt notwendig ist, die Beobachtungen für mehrere Farben (in der Regel die fünf Landoltschen) und Temperaturen durchzuführen, weil sonst Maxima oder Minima übersehen werden können.

Die Rolle des Lösungsmittels ist möglichst allseitig zu berücksichtigen. Es wird weiter vorgeschlagen, die Drehungen für verschiedene Farben stets auf diejenige für Gelb (Natriumlicht) als Einheit zu beziehen.

Kopenhagen, Chem. Universitätslaboratorium. Autoreferat.

Chemische Mechanik.

1470. Osaka, Y. — *„On the Distribution of Jodine between Two Solvents."* Memoirs, Coll. of Sc. a. Eng., Kyoto Imp. Univ., I, No. 2, p. 93—102, 1905.

The Explanations which have been brought forward by several authors for the variation of the coefficient of the distribution of iodine between certain two solvents with dilution are reviewed.

The author has studied the distribution of iodine between carbon bisulphide and aqueous alcohol of different concentrations, and found the coefficient of the distribution to be independent of the concentration of iodine within the experimental errors. The coefficient of the distribution is approximately concordant with what may be calculated from the solubilities of iodine in carbon bisulphide and in aqueous alcohol under the assumption that these two solvents are inmiscible, as inferred from the results of the determination of the solubility of iodine in aqueous alcohol by Burner (Z. physik. Chem., 26, p. 145, 1896). Author.

1471. Grube, G. — *„Über Magnesium-Aluminiumlegierungen."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 225—237, 1905

Magnesium-Aluminiumlegierungen haben neuerdings als Magnalium technische Bedeutung erlangt. Eine genauere Kenntnis über die Verbindungen dieser Metalle und dgl. Fragen ist bisher noch nicht vorhanden, da das von Boudouard (C. R., 132, 1325; 133, 1003) aufgestellte Zustandsdiagramm zu mehrfachen Bedenken Anlass gibt.

Es wurde deswegen nach den bekannten Methoden ein vollständiges Schmelzdiagramm der Legierungen aufgenommen. Die Schmelzpunktslinie besteht aus 3 Zweigen. Von 0 — ca. 35 % Mg scheidet sich zuerst Al ab, sodann folgt bis 68 % Mg die Verbindung Al_3Mg_4 und schliesslich

scheidet sich von 68—100% Mg zuerst festes Magnesium ab. Der Schmelzpunkt von Al_3Mg_4 liegt bei 462°; der eutektische Punkt $Al + Al_3Mg_4$ wurde bei $451{,}6° \pm 1{,}1°$ der eutektische Punkt $Al_3Mg_4 + Mg$ bei $439{,}9° \pm 1{,}1°$ gefunden. Die Zusammensetzung der Verbindung Al_3Mg_4 wurde auf mehreren Wegen abgeleitet. Während alle Schmelzen von 55 bis 100% Mg, aus denen sich Al_3Mg_4 oder Mg neben dem Eutektikum ($Mg + Al_3Mg_4$) abscheidet, normalerweise einen eutektischen Haltepunkt erkennen liessen, war andererseits ein solcher Haltepunkt nur von 0 bis 35% Mg vorhanden, und die Schmelzen von 35—55% Mg kristallisierten wie einheitliche Verbindungen (ohne Haltepunkte). Dies ist wahrscheinlich so zu deuten, dass Al mit Al_3Mg_4 Mischkristalle bildet.

Die Untersuchung des Kleingefüges bestätigte die aus den Schmelzkurven gezogenen Schlüsse. Koppel.

1472. **Levin,** M. — *„Über Gold-Nickellegierungen.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 238—242, 1905.

Es wurden die Erhitzungs- und Abkühlungskurven der Gold-Nickellegierungen aufgenommen. Das Schmelzen erfolgte im elektrisch geheizten Kohlerohrofen. Das Schmelzdiagramm setzt sich aus 2 Kurvenstücken mit einem eutektischen Punkt bei 950° (24% Ni, 86% Au) zusammen. Eine chemische Verbindung der Elemente ist demnach nicht vorhanden.

Von 5—20% und von 50—70% Nickel konnten deutliche Kristallisationsintervalle beobachtet werden; bei 80 und 90% waren nur die oberen Knicke der Abkühlungskurven festzustellen. Nur bei 40% Ni zeigte sich deutliche eutektische Kristallisation. Hieraus folgt wahrscheinlich, dass Ni und Gold zwei Reihen von Mischkristallen bilden, die durch eine Lücke getrennt sind. Die theoretisch zu erwartenden Erscheinungen liessen sich hauptsächlich wegen zu grosser Abkühlungsgeschwindigkeit nicht deutlich nachweisen. Die entstehenden Mischkristalle entsprechen nicht den Gleichgewichtszuständen. Die Untersuchung des Kleingefüges bestätigte die Ergebnisse der Schmelzversuche und liess besonders den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Struktur erkennen.

Der magnetische Umwandlungspunkt des Nickels bei 323° lässt sich in den Ni-Au-Legierungen noch bis 10% Ni nachweisen; er ist völlig reversibel und unabhängig vom Goldgehalt. Koppel.

1473. **Schreinemakers,** F. A. H. — *„Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe. III.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 513—550, 1905.

In den beiden ersten Abhandlungen (Phys.-chem. Centralbl., II, p. 173 und 522) sind nur noch binäre Mischkristralle in ternären Systemen berücksichtigt worden; in dieser Abhandlung wird der allgemeinste Fall, nämlich das Auftreten von ternären Mischkristallen behandelt. Man kann dabei drei Fälle unterscheiden:

1. die drei Stoffe sind in allen Verhältnissen mischbar;
2. die drei Stoffe sind nicht in allen Verhältnissen mischbar; es besteht eine Lücke;
3. es können Mischkristalle zweierlei Kristallarten auftreten.

Es wird in dieser Abhandlung nur noch allein der erste Fall behandelt, wobei zehn verschiedene Typen zu berücksichtigen sind. Es folgt dieses aus der Kombination der drei möglichen Typen, die bei binären Mischkristallen mit kontinuierlicher Erstarrungskurve auftreten können.

Von jeder dieser Typen werden verschiedene der möglichen Fälle behandelt; es werden nämlich mit Hilfe der ζ-Fläche die Erstarrungs- und Schmelzisothermen abgeleitet. Bei jeder Temperatur teilen diese Kurven das Dreieck in drei Teile; in dem einen Teil sind alle Mischungen flüssig, in dem zweiten bilden die Mischungen Mischkristalle und in dem dritten hat man Komplexe von Flüssigkeiten und Mischkristallen. Mit jeder Flüssigkeit der Erstarrungsisotherme kann ein bestimmter Mischkristall der Schmelzisotherme in Gleichgewicht sein. Weiter wird die Erstarrung der ternären Gemische genauer betrachtet; es werden nämlich die Erstarrungswege der Flüssigkeiten abgeleitet und die Zusammensetzungen der sich ausscheidenden Mischkristalle. Aus den Darlegungen erfolgt, dass es ternäre Mischkristalle gibt, die mit Flüssigkeiten derselben Zusammensetzung in Gleichgewicht sein können. Es verhalten sich diese also beim Schmelzen und Erstarren wie ein reiner Stoff. Eine solche Schmelz- oder Erstarrungstemperatur ist jedoch nicht immer ein Maximum oder Minimum; es wird dieser Fall theoretisch näher betrachtet, und auf dem durch G. Bruni und F. Gorni gefundenen Beispiel dieser Art in dem System: p-Dichlorbenzol, p-Dibrombenzol und p-Chlorbrombenzol gewiesen.

Die Gleichgewichte in den Systemen: Flüssigkeit-Mischkristalle entsprechen durchaus dem Flüssigkeit-Dampf, so dass öfter mit diesen eine völlige Analogie auftritt.

(Leiden, Anorg.-Chem. Lab. d. Univ.) Autoreferat.

1474. Osaka, Y. — „*On the Equilibrium of the Electrolytic Dissociation of partially neutralised Acids and Bases.*“ Memoirs, Coll. of Sc. a. Eng., Kyoto Imp. Univ., I, No. 2, p. 103—113, 1905.

When a weak monobasic acid is partially neutralised with a strong monoacid base, the following relation is deduced, relatively small magnitudes being neglected:

$$C_H = \frac{K(a-b)}{b},$$

where K denotes the dissociation constant of the acid, C_H the concentration of the hydrogen ions, and a and b the numbers of the mols of the acid and base respectively. This expression shows that the concentration of the hydrogen ions in the solution is independent of dilution. If we put $a = 2b$, that is, when the acid is neutralised by half, then we have:

$$C_H = K.$$

When a mixture of two weak monobasic acids (a and a′ mols) is partially neutralised with a strong monoacid base (b mols), then we have:

$$\frac{a\,K}{C_H + K} + \frac{a'\,K'}{C_H + K'} = b,$$

where K and K′ are the dissociation constants of the acids respectively. If we put $a = a' = b$, then we have:

$$C_H = \sqrt{K\,K'}.$$

Noyes (Z. phys. Ch., 11, p. 495, 1893) deduced the same relation for the acid salts of dibasic acids, but the author has shown that this may be regarded as a particular case of the mixture here dealt with.

For the bases which has been partially neutralised we have wholly similar relations. A few years ago the author studied the catalytic action of diethylamine half-neutralised with hydrochloric acid in the process of the birotation of d-Glucose, and found the results not to be concordant with

the theory (Z. phys. Chem., 35, p. 661, 1900). He repeated the experiments and obtained the results which approximately agree with the theory, since the concentration of the hydrogen ions was found to vary slightly with dilution (v), as:

$$v = 400,\ C_H \times 10^6 = 1,$$
$$v = 200,\ C_H \times 10^6 = 1{,}1,$$
$$v = 100,\ C_H \times 10^6 = 1{,}2.$$

The dissociation constant for the second hydroxyl of the base as calculated from the results is $1{,}4 \times 10^{-8}$. Author.

1475. Luther, R. und **Sammet,** G. V. — *„Die Gleichgewichte $HJO_3 + 5\,HJ \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O$ und $HBrO_3 + 5\,HBr \rightleftarrows 3\,Br_2 + 3\,H_2O$, chemisch und elektromotorisch bestimmt."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 293—295, 1905.

Aus den sehr umfangreichen Versuchsergebnissen sei nur ein Vergleich der drei Halogene hervorgehoben; im übrigen muss auf das Original verwiesen werden.

Die Konstante des Chlorat-Chlor-Chloriongleichgewichts ist kürzlich von Sand aus den beiden inversen Reaktionsgeschwindigkeiten extrapoliert worden. Die Gleichgewichtskonstanten für die drei Halogene sind bei 25°:

$$K_{ClO_3', Cl_2, Cl'} = 6{,}0 \times 10^{-12}$$
$$K_{BrO_3', Br_2, Br'} = 7{,}3 \times 10^{-34}$$
$$K_{JO_3', J_2, J'} = 2{,}8 \times 10^{-46}$$

In der folgenden Tabelle ist eine Znsammenstellung der elektromotorischen Kräfte (E_0) gegeben. Die Werte der ersten Spalte sind aus den Messungen E. Müllers und Sands berechnet. Die mittlere Zeile ist aus der ersten und dritten berechnet.

$E_{ClO_3'-Cl_2} = 1{,}81$	$E_{BrO_3'-Br_2} = 1{,}764$	$E_{JO_3'-J_2} = 1{,}454$
$E_{ClO_3'-Cl'} = 1{,}79$	$E_{BrO_3'-Br'} = 1{,}698$	$E_{JO_3'-J'} = 1{,}362$
$E_{Cl_2-Cl'} = 1{,}68$	$E_{Br_2-Br'} = 1{,}372$	$E_{J_2-J'} = 0{,}905.$

(Leipzig, Physikalisch-chem. Inst., April 1905.)

F. Warschauer.

1476. Kolb, A. und **Davidson,** E. — *„Über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat."* ZS. f. angew. Chem., Bd. 17, p. 1883—1887, 1904.

Durch diese Untersuchung sollten die Bedingungen ermittelt werden, die zur Erreichung eines Endzustandes für die Reaktion zwischen Chlorat und Salzsäure im Sinne der Gleichung

$$HClO_3 + 5\,HCl = 6\,Cl + 3\,H_2O$$

bei gewöhnlicher Temperatur am günstigsten sind, so dass auf diesem Wege eine quantitative Bestimmung der Chlorate unter Umgehung der immerhin lästigen Destillation ermöglicht würde.

Die Resultate sind folgende:

1. Bei der Einwirkung von HCl auf $KClO_3$ in Gegenwart von KJ ist der atmosphärische Sauerstoff und insbesondere der in den verwendeten Flüssigkeiten gelöste Sauerstoff von ausserordentlicher Bedeutung, indem derselbe eine Oxydation des HJ bewirkt, die durch freies Jod eine Beschleunigung erfährt und zu falschen Resultaten führt.
2. Diese Fehlerquelle wird vermieden, wenn die Einwirkung in einer sauerstofffreien Atmosphäre vor sich geht und die verwendeten Flüssigkeiten sauerstofffrei sind.

3. Die Reaktion erreicht bei gewöhnlicher Temperatur nur in Gegenwart eines ziemlich grossen Überschusses an freier HCl nach relativ kurzer Zeit ein Ende, so dass dieselbe zur quantitativen Bestimmung des Chlorates dienen kann.
4. Die Verwendung von CdJ_2 an Stelle von KJ bietet keine besonderen Vorteile, AlJ_3 und HgJ_2 können als Ersatz nicht in Frage kommen.
5. Eine Beschleunigung der Reaktion ist durch die Anwesenheit von $SbCl_3$ oder $Ce_2(SO_4)_3$ nicht konstatiert werden.
6. Eine Verzögerung erleidet die Reaktion durch Zusatz von Wasser.
7. Die erwähnte oxydierende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs scheint nur bei nicht dissoziiertem HJ zur Geltung zu kommen, da derselbe nach den Versuchsbedingungen sich jedenfalls in diesem Zustande im Reaktionsgemisch befindet. Sobald man durch Zusatz von Wasser die Dissoziation begünstigt, geht diese Oxydation sehr zurück. A. Kolb.

1477. Davidson, Emil. — *„Die Zersetzung von Kaliumchlorat durch Salzsäure, eine Reaktion I. Ordnung.“* Dissertation, 58 S., Darmstadt, 1905; im Auszuge: ZS. f. angew. Ch., Bd. 18, p. 1047—1054, 1905.

Die aus dieser Untersuchung sich ergebenden Schlussfolgerungen lassen sich in nachstehende Sätze zusammenfassen:

1. Unter Ausschluss von Sauerstoff verläuft die Reaktion zwischen Kaliumchlorat und Salzsäure „unimolekular“ und findet der Geschwindigkeitskoeffizient in der Formel
$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)$$
seinen Ausdruck.
2. Die wirkende Masse ist dabei das Kaliumchlorat, denn der ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient ist unabhängig von der Konzentration des Kaliumchlorats.
3. Die Zeit für den halben Umsatz, somit auch für jeden beliebigen Punkt der Reaktion ist unabhängig von der Anfangskonzentration des Kaliumchlorats, was dem Wesen einer Reaktion I. Ordnung entspricht.
4. Eine Temperaturerhöhung übt auf den Verlauf der Reaktion eine beschleunigende Wirkung aus, die durch die Konstanz der Geschwindigkeitsquotienten bei gleichen Temperaturintervallen einen zahlenmässigen Ausdruck erhält.
5. Die Gegenwart von Kaliumjodid beschleunigt den Verlauf der Zersetzung. Diese Wirkung ist indessen nur eine katalytische, da dieselbe mit dem Guldberg-Waageschen Gesetz nicht in Einklang zu bringen ist.
6. Die Zersetzung des Kaliumchlorats erfolgt mit messbarer Geschwindigkeit nur bei einem grossen Überschuss an konzentrierter Salzsäure und wächst mit der Vermehrung der Salzsäure. Auch diese Einwirkung kann nicht durch das Massenwirkungsgesetz formuliert werden, weil die aus der Formel für bi- und trimolekulare Reaktionen berechneten Werte inkonstant sind. Einen indirekten Beweis für diese Annahme liefert die Tatsache, dass die fragliche Reaktion eine solche I. Ordnung ist.

In kurzen Worten wird sich schliesslich der ganze Verlauf der Reaktion, die sich bei der Zersetzung des Kaliumchlorats durch Salzsäure abspielt,

durch folgende Darstellung ausdrücken lassen. Das in der wässerigen Lösung bestehende Gleichgewicht

$$HClO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + ClO'_3$$

wird durch die Wasserstoffionenkonzentration der zugesetzten Salzsäure nach der linken Seite der Gleichung verschoben, wodurch alsdann die nicht dissoziierte Chlorsäure einen Zerfall erleidet. Infolge davon wird nun das Gleichgewicht gestört und eine stetige Nachbildung der nicht dissoziierten Säure bis zur vollständigen Zersetzung der Chlorsäure hervorgerufen. Dieser Anschauung entspricht auch die energische Zersetzung des Kaliumchlorats in fester Form im Vergleich zu der trägen Wirkungsweise in wässeriger Lösung, in der sich das Anion ClO_3 vorfindet.

Ob nun das Kaliumchlorat seinen gesamten Sauerstoff plötzlich abgibt und dieser nun im Entstehungsmoment unter Ausscheidung von Chlor auf die Salzsäure einwirkt, oder ob sich als Zwischenprodukt unterchlorige Säure bildet, die dann sofort durch Salzsäure zerstört wird, lässt sich aus den vorliegenden Versuchen nicht mit Sicherheit feststellen. Die Wahrscheinlichkeit für einen sukzessiven Zerfall unter Bildung von chloriger, bezw. unterchloriger Säure ist indessen sehr gross. Titriert man nämlich eine Lösung von Chlorkalk und Kaliumjodid in Gegenwart verdünnter Salzsäure mittelst Thiosulfat und andererseits in Gegenwart von konz. Salzsäure oder Essigsäure, so werden im letzten Falle bedeutend grössere Mengen an freiem Jod konstatiert. Dieser Überschuss an Jod ist jedoch viel grösser als die Menge, die unter denselben Bedingungen aus Kaliumjodid und Salzsäure oder Essigsäure ohne Chlorkalk erhalten wurde, so dass danach eine katalytische Mitwirkung der HClO bei der Oxydation des Jodwasserstoffs angenommen werden muss. Einen positiven Beweis für die Bildung der unterchlorigen Säure bei dem Zerfall der Chlorsäure schliesst diese Beobachtung jedoch nicht in sich und könnte auch nur durch die Isolierung der unterchlorigen Säure erbracht werden, was aber infolge der leichten Zersetzbarkeit der unterchlorigen Säure in Gegenwart sehr verdünnter Säuren grosse Schwierigkeiten bereiten dürfte. A. Kolb.

1478. **Schade**, H. — „*Über die katalytische Beeinflussung der Zuckerverbrennung.*" Münch. med. Wochschr., 52, p. 1088—1092, 1905.

Gewöhnlicher Zucker, mit einer Spirituslampe erhitzt, schmilzt; wird der Zucker aber vorher mit Ferrokarbonat oder einem anderen Eisenoxydulsalze gemischt, so entzündet sich der Zucker und brennt mit hellleuchtender Flamme. Ebenso wie die Eisensalze wirken noch eine Zahl anderer Salze und auch manche Metalle in Pulverform als Kontaktkörper; auffällig ist, dass metallisches Fe nicht wirkt. Auch in wässeriger Lösung tritt namentlich bei höherer Temperatur durch die Zusätze dieser Salze etc. eine erhöhte Oxydierbarkeit ein. „Die sogenannten Zuckerreagentien beruhen auf der unbewussten Anwendung dieser Kontaktbeeinflussung und sind als typische Beispiele für die Erhöhung der Oxydierbarkeit des Zuckers zu betrachten." H. Aron.

Elektrochemie.

1479. **Milner**, S. R. — „*On the Polarization at a Metallic Anode.*" Phil. Mag. (6), 9, p. 645—668, 1905.

The subject of the paper is the calculation of the anode polarization developed in a certain type of cell by an arbitrarily varied current, and the comparison of the results with those of experiment. The mathematical

development of Nernst's theory of the electromotive force of concentration cells leads to a simple expression for the polarizations produced not only by a constant current but by any arbitrarily varied current however complex.

The kind of cell considered has for anode a metal plate surrounded by a vertical glass tube of the same sectional area as the plate, and immersed in a solution containing the metal ions, e. g. a silver anode in nitric acid to which a very small quantity of silver nitrate has been added. The polarization was measured by means of a „free" silver electrode suspended in the solution.

The expression for the polarization V is

$$V = \frac{RT}{\varepsilon} \log \left\{ 1 + \frac{2}{Ac_1} \frac{\sum_{r=o}^{r} \delta_r C \sqrt{t - t_r}}{\sqrt{\pi \varepsilon} RTU} \right\}$$

in which A is the sectional area of the anode and of the glass tube, c_1 is the concentration of silver ions in the solution, C is the current passing through the cell, U is the ionic velocity of the silver ion, and the other letters have their usual significance.

On evaluation, with the concentration in gram-molecules per litre, the current in amperes, and the time in minutes

$$V = 0{,}0578 \log_{10} \left\{ 1 + \frac{23{,}80}{Ac_1} \Sigma \delta_r C \sqrt{t - t_r} \right\} \text{ volts.}$$

Since the absolute temperature varies 0,34 per cent. per degree at 18° C., and the ionic velocity of silver varies about 2 per cent. per degree, the factor 0,0578 is subject to a variation of + 0,34 per cent. and the factor 23,8 to a variation of — 1,17 per cent. for each degree above 18° C.

In the case in which the current undergoes a continuous variation as well as sudden ones, the formula is

$$V = \frac{RT}{\varepsilon} \log \left\{ 1 + \frac{2}{Ac_1} \frac{\int_o^t \sqrt{t - \Theta}\, f'(\Theta)\, d\Theta}{\sqrt{\pi \varepsilon} RTU} \right.$$

The former equations were tested with silver nitrate cells, two anodes and tubes of different areas being employed. To keep the current constant, a battery of 64 accumulators was applied to the polarizing cell through a resistance of 60 000 + 500 ohms, and the current was measured by observing on a direct reading potentiometer the potential-difference between the ends of the 500 ohms. The potential-difference between the anode and the free electrode was measured on the same potentiometer in terms of two Clark cells.

Five series of experiments were made in which a constant polarizing current is applied for a time and then removed, the cell being left on open circuit to recover. The agreement between the observed and calculated values of the polarization during the whole period of recovery is within 0,002 to 0,003 volt. Curves are given of the results of two other experiments in which the polarizing current was subjected to more complicated variations, and here, too, the agreement is very satisfactory.

The last formula was tested by mercury-mercurous nitrate and nitric acid cells, the polarizing current being produced by a small applied electromotive force instead of by a high one acting through a high resistance. The resulting polarization of the cell then appreciably reduces the effective electromotive force, and causes a gradual decrease in the

polarizing current. The agreement between the observed and calculated polarization is as close as in the case of the silver nitrate cells.

The author concludes that the formulae obtained represent the polarization throughout with considerable accuracy, both as regards the absolute magnitude of the polarization and its rate of variation under very varied conditions of polarizing current. The general correctness of the theory may be taken as established, at any rate as applied to the anode polarization of the class of cell investigated. He considers, however that the numerical agreement which he found, may be to a certain extent a spurious one, caused by the errors of the two constants 0,0578 and 23,80 of the equation counterbalancing each other. W. W. Taylor.

1480. Tafel, J. und **Emmert,** B. — „*Über die Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, 349—373, 1905.

J. Tafel hatte jüngst (ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, 641, 1905) beobachtet, dass bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure, an Kathoden aus verschiedenen Metallen, insbesondere an Blei, Kadmium und Silber, unter Umständen sehr deutliche Depressionserscheinungen auftreten, die sich von ausgeprägten Elevationswerten scharf abheben. Die damals unter Vorbehalt geäusserte Möglichkeit, dass diese Erscheinung auf kathodische Ausfällung von anodisch aus der Platinanode gelöstem Platin beruhe, wurde in vorliegender Arbeit geprüft und bestätigt gefunden. Es gelang nicht nur, durch willkürlichen Platinzusatz ganz ähnliche Bilder des zeitlichen Potentialverlaufs zu gewinnen, wie sie die spontane Depression und ihre Aufhebung durch Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit bieten, sondern auch direkt Spuren von Platin sowohl in der Anodenschwefelsäure, als auch insbesondere in einer mit einer Platinanode ohne Diaphragma kathodisch polarisierten Silberkathode chemisch nachzuweisen. Die Gesamtheit der Erscheinungen lässt sich durch die Hypothese erklären, dass die Depressionswerte des Kathodenpotentials ihre Ursache in einer chemischen Veränderung der Kathodenoberfläche haben; diese Veränderung wird für gewöhnlich durch den Kathodenvorgang hintangehalten, oder, wenn sie aus irgend einem Grunde eingetreten ist, rapide wieder aufgehoben; bei manchen Metallen hat Platin auf diese chemische Veränderung der Kathodenoberfläche einen starken katalytischen Einfluss, so dass letztere schon bei minimalster Platinmenge unter Umständen über den Kathodenvorgang obsiegen kann. Die für die Auslösung dieser Veränderung zu mindest erforderliche Platinmenge ist bei verschiedenen Metallen verschieden; bei Silber genügt weniger als 0,0001 mg Pt, um die Depression an 10 cm^2 Kathodenfläche hervorzurufen. Schon aus der Grössenordnung dieser für die Infizierung der Kathode hinreichenden Platinmenge ist ersichtlich, dass deren Wirkung nicht etwa in einer „Platinierung“ besteht, sondern dass hier offenbar eine katalytische Beeinflussung der Oberflächenbeschaffenheit vorliegt. Nach Erholung aus der Depression ist das niedergeschlagene Platin in „latenter“ Form in der Elektrode (z. B. „präparierte“ Bleikathode) vorhanden und kann unter Umständen durch Abreiben der Oberfläche wieder wirksam gemacht werden. Dies spricht für eine teilweise Diffusion des Platins von der Oberfläche weg in das Innere des Metalles. Hinsichtlich der Natur der durch das Platin bewirkten Veränderung konnte keine Entscheidung erbracht werden; möglicherweise handelt es sich um eine katalytisch hervorgerufene Zerstörung von Wasserstoffverbindungen, welch'

letzteren dann die Elevationswerte des Kathodenpotentials zuzuschreiben wären. Bei Kadmium, dessen Verhalten von den Verfassern besonders eingehend untersucht wurde, hat Einleiten von Sauerstoff in den Kathodenraum einen ähnlichen Erfolg wie das Vorhandensein von Platinspuren. Jedenfalls ist diese so überaus grosse Empfindlichkeit der Kathodenmetalle gegenüber Platin für die Beurteilung der bisher bestimmten kathodischen Potentiale, insbesondere bezüglich deren Reproduzierbarkeit, von grosser Bedeutung.

Auch Gold übt ähnliche Wirkungen aus wie Platin, aber in weit geringerem Betrage. E. Abel.

1481. Tijmstra, S. — *„Notiz über Ionengeschwindigkeit."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 249, 1905.

1482. Danneel, H. — *„Notiz über Ionengeschwindigkeiten."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 249—252, 1905.

Im Anschluss an vorstehende Notiz, in der Tijmstra darauf hinweist, dass nach seinen „Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen" (ZS. f. physik. Chem., 49, 345) das Oxymethylion in Methylalkohol eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit besitzt, als das Hydroxylion, sucht Verf. diese Erscheinung, sowie die grosse Beweglichkeit von $H^{\cdot}$ und OH' in Wasser darauf zurückzuführen, dass durch Austausch der Ionen des Lösungsmittels mit den betreffenden Atomen des undissoziierten Moleküls bei der Ionenwanderung eine Wegersparnis eintreten kann, die in einer Vergrösserung der scheinbaren Beweglichkeit zum Ausdrucke kommt. Auf Grund molekulartheoretischer Vorstellungen würde sich bei Wasser unter der Annahme, dass sich alle wandernden Ionen die volle Wegverkürzung zu Nutze machen, die gemessene spezifische Leitfähigkeit und die daraus berechnete Beweglichkeit etwa dreifach zu gross ergeben.

Eine ähnliche Beeinflussung ist auch bei den Ionen eines nur teilweise dissoziierten Salzes infolge der Anwesenheit der undissoziierten Moleküle zu erwarten. Im Sinne dieser Anschauung müsste die scheinbare Ionenbeweglichkeit um so grösser sein, je kleiner der Dissoziationsgrad ist; nach Berechnungen auf Grund Jahnscher Gefrierpunktsmessungen ist dies nun tatsächlich der Fall.

Des weiteren muss eine Wegverkürzung auch eintreten, wenn ein Ion mit einem entgegengesetzt geladenen unter Vereinigung zusammentrifft, wodurch eine andere Molekel gleichzeitig in ihre Ionen zerfällt und der Elektrizitätstransport gleichfalls erleichtert wird. Die auf diese Weise scheinbar bewirkte Erhöhung der Leitfähigkeit kann proportional der Gesamtkonzentration gesetzt werden; aus der Bedingung, dass die aus der tatsächlichen Leitfähigkeit berechneten Ionenkonzentrationen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze gehorchen, ergibt sich der Proportionalitätsfaktor für KCl zu 180, ein Wert, der auch für NaCl, sowie für KBr und LiCl gültig zu sein scheint. Die auf diese Weise aus der Leitfähigkeit berechneten Konzentrationen geben guten Anschluss an die von Jahn auf kryoskopischem Wege gefundenen; auch die Massenwirkungsformel gibt dann gute Konstanz. E. Abel.

1483. Senn, H. — *„Zur Kenntnis der elektrolytischen Raffination von Blei aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 229—245, 1905.

Das Bettssche Bleiraffinationsverfahren besteht in der elektrolytischen Raffination des Metalles aus einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei unter Zusatz geringer Mengen Gelatine. Vorliegende Arbeit hat das Studium dieses Verfahrens zum Gegenstande und führt zu den folgenden Ergebnissen: Aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung gelingt es, Blei und Kadmium elektrolytisch so zu raffinieren, dass an der Kathode zusammenhängende Metallplatten erhalten werden, wobei ein Gelatinzusatz die Bildung einzelner Kristalle oder ganzer Verästelungen an der Kathode verhindert und den schädlichen Einfluss steigender Stromdichte und Verdünnung teilweise paralysiert. Die günstigsten Elektrolytverhältnisse sind: H_2SiF_6 11 %, Pb 4—8 %, Gelatin 0,1 g pro Liter; Stromdichte 0,5—1 Amp. pro dm^2. In genannter Lösung lassen sich Kupferbleilegierungen, die das Maximum von in Blei löslichem Kupfer enthalten, zu reinem Blei raffinieren; der zurückbleibende Anodenschlamm enthält 10 % Pb; die Stromdichte kann bis 1,5 Amp. betragen. Bei Stromdichten von 0,5—1 Amp. pro dm^2 lassen sich Blei-Wismutlegierungen bis zu 26 % Bi-Gehalt auf Reinblei raffinieren, Antimonbleilegierungen bis zu 10 % Sb-Gehalt; der Anodenschlamm enthält 20—30 % Pb. Legierungen von Blei mit 10 % Platin geben an der Kathode reines Blei, an der Anode einen aus der kristallinen Verbindung $PtPb_2$ bestehenden Schlamm. Während der Raffination findet eine allmähliche Konzentrationsänderung des Elektrolyten statt, indem einerseits $PbSiF_6$ an der Anode teilweise unter Bildung von SiO_2 und PbF_2 zerfällt, andererseits die freie H_2SiF_6 lösend auf das Anodenblei einwirkt; infolgedessen beträgt die Anodenabnahme im allgemeinen mehr als 100 % der Stromausbeute; der kathodische Nutzeffekt ist durchschnittlich 98 %.

E. Abel.

Photochemie einschl. Photographie.

1484. King, A. S. — „*Über Emissionsspektra von Metallen im elektrischen Ofen.*“ Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 360—381, 1905.

Eine Methode auszuarbeiten, welche unter Ausschluss aller elektrischen Wirkungen allein durch hohe Temperaturen Emissionsspektra von Gasen und Dämpfen hervorzubringen gestattet, war der Zweck vorliegender Arbeit

Zwischen dem Mantel eines horizontal liegenden Kohlenhohlzylinders als positivem Pol und einem vertikalen Kohlestab wurde ein elektrischer Lichtbogen erzeugt. Die Metalle oder Salze, deren Spektren untersucht werden sollten, wurden in den Zylinder direkt über den Bogen gebracht und so verdampft. Letzterer diente also lediglich zur Heizung des Zylinders. Verf. berechnet die Temperatur am Boden des Kohlerohrs zu 2500° abs.

Die Untersuchung der Spektra geschah photographisch, zum Teil mit einem lichtstarken Prismenspektrograph von geringer Dispersion, zum Teil mit einem Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Radius.

Die wichtigsten Resultate seien in Kürze wiedergegeben:

1. Die relativen Intensitäten der in der angedeuteten Weise gewonnenen Emissionsspektren sind wesentlich verschieden von denen der Bogenspektren.
2. Die Methode ist besonders geeignet zur Erzeugung von Bandenspektren; es wurden neue Bandengruppen gefunden bei Ca im Violett, bei Sr im Orange und Violett, bei Ba im Ultraviolett, bei Cu im Blau.

3. Die Photographieen, besonders die des Caesiumspektrums, zeigen deutlich, dass mit steigender Temperatur des Ofens sich das Strahlungsmaximum nach Ultraviolett zu verschiebt; die glühenden Dämpfe folgen also dem Strahlungsgesetz der festen Körper.
4. Ein Vergleich der Serienlinien in Bogen- und Funkenspektren verschiedener Elemente zeigt, dass veränderte elektrische Bedingungen die Lage des Strahlungsmaximums in analoger Weise beeinflussen, wie veränderte Temperatur.
5. Das Ca-Spektrum erwies sich als äusserst empfindlich gegen geringe Temperaturschwankungen. Die Linien H und K, welche vom Bogen und Funken stark emittiert werden, erschienen nur bei höchster Temperatur und dichtem Dampf, dabei äusserst schwach, was wahrscheinlich auf das Fehlen elektrischer Wirkungen zurückzuführen ist. Die g-Linie, die vom Dampf im Ofen auffallend stark absorbiert wird, ist im Bogenspektrum umgekehrt und erscheint auf der Platte gegen die entsprechende Linie des Ofenspektrums nach grösseren Wellenlängen hin verschoben; Verf. erklärt diese Erscheinung als asymmetrische Verbreiterung.
6. Im Cu-Spektrum fehlen die ultravioletten Linien 3274 und 3247, welche sowohl im Flammen- wie im Funken- und Bogenspektrum intensiv auftreten. Da die Temperatur im Ofen wesentlich höher war, als die der Flamme, so müssen zu ihrer Erzeugung noch andere Bedingungen (chemische Wirkungen), als hohe Temperatur vorhanden sein, welche im Ofen fehlen.
7. Geringste Spuren einer Substanz im Ofen ergaben charakteristische Linien. So konnten im Spektrum von „chemisch reinem“ Caesiumsulfat Linien identifiziert werden, die 13 verschiedenen Elementen angehörten.
8. Ionisierter Dampf, der vom Bogen herkam, aber von ihm abgegrenzt war, lieferte das Bogenspektrum, auch wenn er ganz ausserhalb der Strombahn lag.
9. In das Rohr eingeführter Wasserdampf ergab nicht die Wasserstofflinien, hatte aber eine andere unerklärte Wirkung, indem er die Intensität einiger Metalllinien erhöhte.

Die Resultate sind gewonnen in einer Versuchsanordung, welche jede von der Leitung der Elektrizität durch den Dampf herrührende elektrische Wirkung ausschliesst. Dagegen können chemische Wirkungen nie ganz eliminiert werden; selbst wenn der Ofen evakuiert wäre, könnten in hohen Temperaturen Reaktionen zwischen den Dämpfen und Wänden eintreten. Das Fehlen des ultravioletten Paares der Cu-Linien, die Verschiebung des Strahlungsmaximums mit steigender Temperatur, sowie die Tatsache, dass die Erzeugung eines kontinuierlichen Hintergrundes im Spektrum durch Einführen eines Kohlestäbchens alle Emissionslinien beseitigte oder umkehrte, dass also die Strahlung eines schwarzen Körpers von gleicher Temperatur immer stärker war, als die des leuchtenden Dampfes, sprechen indessen dafür, dass die Temperatur die Hauptursache der beobachteten Erscheinungen war. Rudolf Schmidt.

1485. Hartley, W. N. — *„The Absorption Spectrum and Fluorescence of Mercury Vapour.“* Proc. Roy. Soc., 76 A, 1905, p. 426—430.

The absorption observed was that which took place in a layer of mercury vapour 37 mm thick at a presence of 847 mm and a temperature

of 360° C. The volume of the mercury was 31 cc. and the weight 0,133 gramme. It was found that the whole rays were transmitted from the red to a point in the ultra-violet where there is a tin line at λ 2571,67. From there to λ 2526,8 there was a very sharply defined and intense absorption band, somewhat degraded on the red side; beyond that the rays were fully transmitted to a wave-length about 2000. The absorption spectrum of mercuric chloride was also observed in cells from 40 mm to 1 mm in thickness. No absorption band was visible on any of the photographs taken, but there was a continuous absorption at the more refrangible end, which regularly diminished with increasing dilution.

The vapour of the boiling mercury exhibited a green fluorescence which ceased when all the mercury had been vaporised and the temperature rose above the boiling point. Thus fluorescence only occurs between certains limits of temperature lying very near the boiling point.

In organic solutions fluorescence is associated very generally with ultra-violet absorption. It is doubtful whether or not the rays absorbed by mercury vapour reappear with a lowered refrangibility as yellowish-green light in accordance with Stokes' law. F. S. Spiers.

1486. Baly, E. C. C. and **Desch,** C. H. — „*The Ultra-violet Absorption Spectra of Certain Enol-keto-tautomerides. Part II.*“ Trans. Chem. Soc., 87, p. 766—784, 1905.

In continuing their investigations on this subject (see Trans. Chem. Soc., 85, p. 1029, 1904; cf. These Abstracts, No. 1613. 1904) the authors have studied the absorption spectra of benzoylacetone, ethyl benzoylacetate, ethyl acetylsuccinate, ethyl diacetylsuccinate, ethyl oxaloacetate, ethyl acetonedicarboxylate and ethyl benzoylsuccinate, and of certain of their derivatives. The results obtained are found to fully confirm the conclusions drawn in the first paper, referred to above, and favour the view that the absorption band is due to the change of linkage taking place when one tautomeric form passes into the other.

The conclusions drawn by the authors from their experimental results with solutions of concentrations varying from $N/_{100}$ to $N/_{10000}$, may be summarised as follows:

1. Neither pure form of the aliphatic tautomeric substances gives an absorption band.
2. In the solutions dealt with the pure Ketonic form is almost diactinic, while the pure enolic form exerts a small general absorption.
3. The existence of an absorption band implies the coexistence in dynamic equilibrium with one another of the two forms — that is to say, a number of the molecules are oscillating between the two conditions.
4. The „persistence“ of the absorption band (on dilution or decrease of thickness of solution) is a measure of the number of molecules in the changing state.

4 a. In order that the absorption band may be developed it is probably necessary that a considerable number of the molecules must be in the changing state.

5 and 6. The addition of alkali tends to increase the persistence of the band — up to a certain maximum —; the addition of acid tends to decrease it.

7. The absorption bands are given by the aluminium derivatives of the tautomeric substances as well as by their sodium derivatives; the former compounds are soluble in alcohol and are neither hydrolysed nor ionised.
8. The oscillation frequency of the absorption band bears no relation to the mass of the atom in the labile state.
9. The absorption band is due to the change of linking accompanying the change from the one form to the other, and its formation may be explained by the modern physical conception of the atom as a system of electrons.
10. The labile atom may be regarded as a potential ion, inasmuch as the bond of attraction, or Faraday tube of force must be considered to be lengthened sufficiently to allow of the interchange of the atom from the one position to the other within the molecule; the action of alkali and acid may thus be considered to have the effect of lengthening or shortening these tubes of force, thereby increasing or decreasing the number of interchanges taking place in unit time.
11. This view may be taken of salts in solution, that the bonds of attraction connecting the „ions" together are lengthened by the solvent. When the length of the Faraday tubes is below a certain critical length, the salt is „non-ionised". When the average length of the tubes of force is equal to or a little less than the critical length, a few interchanges of ions between adjacent molecules take place, and the salt is partially ionised. When the length of the Faraday tubes is greater than the critical value, then perfectly free interchange takes place between the ions of different molecules, and the salt is completely „ionised". E. W. Lewis.

1487. Jodelbauer, A. und **v. Tappeiner.** H. — *„Das photochemische Verhalten des Quecksilberoxalates (Edersche Lösung) bei Abwesenheit von Sauerstoff und bei Anwesenheit gewisser fluoreszierender Stoffe."* Chem. Ber., 38, p. 2602—2609, 1905.

Die Verf. behandeln die Frage, ob die Beschleunigung photochemischer Reaktionen durch fluoreszierende Stoffe sich nur auf Oxydationsprozesse beschränkt, ob sie in allen Fällen an die Gegenwart von Sauerstoff geknüpft ist, oder ob auch Reaktionen, bei denen Sauerstoff nicht beteiligt ist, eine Beschleunigung erfahren.

Als Beispiel für Reaktionen letzterer Art wählten sie sog. Edersche Lösung, eine Lösung von Mercurichlorid und Ammoniumoxalat, die nach folgendem Schema:

$$2HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + CO_2 + 2NH_4Cl$$

verläuft. Die Verf. fanden, dass diese Edersche Reaktion im luftleeren, bezw. sauerstofffreien Raume sehr viel rascher verläuft als in sauerstoffhaltigen Räumen.

Was den Einfluss des Zusatzes geringer Mengen von Farbstoffen auf diese Reaktion anlangt, so ergab sich, dass die untersuchten, nicht fluoreszierenden Stoffe sämtlich ohne wahrnehmbaren beschleunigenden Einfluss auf die Reaktion waren. Unter den fluoreszierenden Stoffen erwiesen sich als Beschleuniger Fluoreszein und seine Halogenderivate, ferner Anthracen- und Anthrachinondisulfosäure, Akridin, Benzoflavin, Phenylchinaldin und Chinin. Unwirksam waren Phenosafranin, Fluorindisulfosäure, Methylenblau und Harmalin.

Auch im sauerstofffreien Medium wirken genannte fluoreszierenden Stoffe als Reaktionsbeschleuniger, und ist die Edersche Reaktion gegen Eosin besonders empfindlich.

Die Ausnahmen, dass einzelne fluoreszierende Stoffe unwirksam sind, sind bei der untersuchten Reaktion zahlreicher, als es bei der Wirkung fluoreszierender Stoffe auf die Oxydation von Jodkalium auf Zellen und Enzyme der Fall ist. R. Kremann.

1488. Precht, J. und **Otsuki,** C. — *„Reaktionsempfindlichkeit von Wasserstoffsuperoxyd."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 236—238, 1905.

Durch Titration mit Kaliumpermanganat stellten die Verf. fest, dass die aus einer 30%igen Lösung von Hydroperoxyd vom Querschnitt 24,64 cm^2 und von 15,5° auf eine gegenüberstehende Glasplatte von 0° kondensierte Menge mit abnehmender Versuchsdauer schneller abnimmt als aus einer 3%igen Lösung unter sonst gleichen Umständen.

In etwa 1 Minute geht jedoch annähernd gleich viel, etwa 0,00002 g über. Die Verff. untersuchten ferner die Abhängigkeit der photographischen Wirksamkeit von H_2O_2 von der Expositionsdauer bei Zimmertemperatur der Lösung und der photographischen Platte. Unter diesen Versuchsbedingungen ist bei einer Expositionszeit von $7{,}6^h$ die aus beiden Lösungen kondensierte Menge Hydroperoxyd gleich, wie aus den Kurven, die die Beziehung zwischen Schwärzung der Platten und Expositionsdauer darstellen, zu ersehen ist, und zwar nach obigem gleich 0,0002 g. Es lässt sich nun berechnen, da eine bemerkbare Einwirkung schon nach einer Sekunde erhalten wurde, dass die auf diesem Wege analytisch noch nachweisbare Menge höchstens $0{,}7 \cdot 10^{-9}$ g betragen kann.

Auch aus den oben gegebenen Daten, sowie aus einem weiteren Versuch lässt sich diese Menge zu $0{,}3 \cdot 10^{-9}$, also in der Grössenordnung gut mit obigem Wert übereinstimmend, ermitteln. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion erreicht die der katalytischen Wirkung des Platins und die der Flammenreaktion des Natriums, und wird nur von der Wirksamkeit des Merkaptans auf die Geruchsnerven übertroffen. R. Kremann.

Chemie.

1489. Valentiner, S. und **Schmidt,** R. — *„Über eine neue Methode der Darstellung von Neon, Krypton, Xenon."* Sitz.-Ber. d. kgl. preuss. Ak. d. Wiss., XXXVIII, p. 816—820, 1905.

Die angegebene Methode beruht auf der von Dewar nachgewiesenen, für verschiedene Gase verschieden starken Okklusionsfähigkeit der Kohle bei tiefen Temperaturen. Die Trennung des Neon von dem der Darstellung zugrunde gelegten Argon, welches von allen chemisch aktiven Bestandteilen sorgfältig befreit war, geschah in der Weise, dass man ein grösseres Quantum dieses Gases mit ausgeglühter, durch flüssige Luft gekühlter Holzkohle in Verbindung brachte; das Ar wird von dieser vollständig absorbiert, Neon und die geringen Spuren He, die in der Luft enthalten sind, bleiben zurück. Der Apparat gestattete, diese Gase dann mittelst Quecksilber in das Auffangegefäss zu drücken. Es war dafür gesorgt, dass das Neon bei der Trennung vom Ar unter sehr geringem Partialdruck stand, da es bei höherem Druck ebenfalls von der Kohle teilweise absorbiert wird. Diese Eigenschaft gestattet andererseits Entfernung der geringen Spuren von He. Die spektralanalytische Untersuchung nach empfindlichen Methoden liess eine hervorragende Reinheit des gewonnenen Neons erkennen.

Die Darstellung von Krypton und Xenon geschah durch einige den thermischen Eigenschaften dieser Gase entsprechende Modifikationen der Methode. Im offenbaren Zusammenhang mit den Siedepunkten der Gase absorbiert nämlich Kohle schon bei — 120° Kr und Xe vollständig, Argon dagegen nur bis zu einem gewissen Druck. Entfernt man das zurückbleibende Ar, indem man ein zweites, mit flüssiger Luft gekühltes Kohlereservoir öffnet, so muss sich aus dem ersten wiederum Ar bis zu dem bestimmten Druck loslösen, um sofort im zweiten okkludiert zu werden. Auf diese gelang allmählich eine vollständige Trennung des Ar von dem Kr-Xe-Gemisch; letzteres wird dann in ähnlicher Weise getrennt. Für die Darstellung von Kr und Xe war Argon benutzt, welches aus den letzten 3—4 cm^3 von 3 Liter ruhig verdampfender flüssiger Luft (aus einer Hampson-Maschine) gewonnen war und infolgedessen verhältnismässig reich an Kr und Xe war, Neon (Siedepunkt etwa — 240°) dagegen nicht enthielt.

Halle, Physikal. Inst. d. Univ. Autoreferat (R. Schmidt).

1490. Kahrs, E. — *„Kristallographische Verhältnisse des Acetamid, Acetanilid und ihrer Homologen.“* ZS. f. Kristallogr., Bd. 40, p. 475—494. 1905.

Das Acetamid ist ditrigonal skalenoëdrisch, dessen labile Modifikation, ferner das Propionamid, das N-Butyramid sind rhombisch bipyramidal, das Iso-Butyramid, das N- und das Iso-Valeramid und das Capronamid monoklin prismatisch.

Das Formanilid, das N- und das Iso-Butyranilid, das N-Valeranilid und dessen beide labile Modifikationen, das Isovaleranilid und das N-Kapronanilid sind monoklin prismatisch; das Acetanilid und das Propionanilid rhombisch bipyramidal.

Von der labilen Modifikation des Acetanilides konnten keine Kristalle erhalten werden.

Amide und Anilide treten in einer rhombischen und einer monoklinen Reihe auf. Sie spalten vollkommen nach der Tafelfläche auf der die Ebene der optischen Achsen senkrecht steht.

Das spezifische Gewicht nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab, das Molekularvolum nimmt zu.

Bei den Isoverbindungen ist das spezifische Gewicht kleiner, als bei den normalen Gliedern. D'Ans.

1491. McIntosh, D. — *„The Basic Properties of Oxygen: Compounds of Organic Substances containing Oxygen with Nitric, Sulphuric and Chlorsulphonic Acids.“* Jour. Am. Chem. Soc., 27, p. 1013, 1905.

Continuing the work on the Basic Properties of Oxygen at low temperatures (Phys.-chem. Centrbl., Bd. II, p. 50 u. 503, 1905), the author has examined the action of the acids mentioned above on alcohol, ether and acetone. With sulphuric acid no compounds were obtained: but with nitric and chlorsulphonic acids additive bodies were easily isolated. Their constitutions could be satisfactorily explained on the assumption that the oxygen was quadrivalent. Author.

1492. Wolff, H. — *„Über einige Salze des Ceriums.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 89—115, 1905.

Die Reinigung des Cermateriales erfolgte z. T. über das basische Nitrat, z. T. durch Umkristallisieren von Ceriammoniumnitrat.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeit von Ceriammoniumnitrat $Ce(NO_3)_4 \cdot 2\,NH_4NO_3$ lässt sich durch die Formel

$$P_{25^0}^{85^0} = 52{,}07 + 0{,}314\,t - 0{,}0013\,t^2$$

darstellen. Spaltung des Doppelsalzes tritt nicht ein, dagegen bei höherer Temperatur leicht Reduktion.

Die Löslichkeit des Ceroammoniumnitrates

$$Ce(NO_3)_3 \cdot 2\,NH_4NO_3 \cdot 4\,H_2O$$

wird ausgedrückt durch die Formel

$$P_{25^0}^{65^0} = 68{,}7 + 0{,}172\,t + 0{,}002\,t^2.$$

Bei 74^0 schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser.

Vom Ceroammoniumsulfat $Ce_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ existiert neben dem Anhydrid noch das 8-Hydrat. Beide zeigen mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit. Der Umwandlungspunkt liegt (nach graphischer Extrapolation) etwa bei 32^0.

Im zweiten Teil der Arbeit werden fettsaure Cersalze beschrieben und ihre Löslichkeiten angegeben.

Zur Untersuchung kamen: Cerformial, Cerazetat, Cerpropionat, Cerbutyrat, Cerisobutyrat, Cermonochlorazetat und Certrichlorazetat. Die Löslichkeiten sind immer bei zwei oder drei Temperaturen bestimmt.

Koppel.

1493. Brühl, J. W. und **Schröder,** H. — *„Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen).“* III. Verhandl. d. naturhist.-med. Ver. in Heidelberg, 8, p. 246—276, 1905; ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 513—541, 1905.

1494. *„Über die desmotrope Form der Körper vom Typus des Azetessigesters in homogenem Zustande und gelöst in neutralen Medien.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 1868—1873, 1905.

Die Frage nach der Konstitution der Salze vom Typus des Natrazetessigesters ist durch eingehende Untersuchung dieses Körpers selbst und der Natriumsalze mehrerer Ester der Kamphokarbonsäure (s. Referate No. 1440 u. 1441 und dieses Centralbl., 1904, p. 745; 1905, p. 154) definitiv gelöst. Die Konstitution des *freien* Azetessigesters und seiner Analoga galt aber ebenfalls noch bis in die jüngste Zeit als unentschieden. Diese letztere Frage ist nun jetzt auch zur sicheren Beantwortung gebracht worden.

Die desmotrope Form der Azetessigester, ferner die ihrer monalkylierten Substitutionsprodukte und der Kamphokarbonsäureester wurde zunächst im homogenen, ungelösten Zustande untersucht. Es geschah dies durch Vergleichung ihrer spektrochemischen Konstanten mit denjenigen der *völlig* substituierten Azetessigester resp. Kamphokarbonsäureester, ebenfalls in homogen flüssigem Zustande. Körper der letzteren Art kommen nur in *einer* Form, nämlich in der Ketoform vor und können nur folgende Struktur besitzen:

$$\begin{array}{c} R_2 > C \cdot CO_2R \\ \cdot \\ R \cdot C : O \end{array} \qquad \begin{array}{c} R \cdot C \cdot CO_2R \\ C_8H_{14} < \cdot \\ C : O \end{array}$$

Dialkylazetessigester. Alkylkamphokarbonsäureester.

Für den Unterschied von je CH_2 in der Zusammensetzung ergaben sich nun nahezu identische Differenzen der Molrefraktion resp. Moldispersion zwischen allen dialkylierten, monalkylierten und nicht substituierten Azet-

essigestern, und ebenso auch zwischen Alkylkamphokarbonsäureestern und den Kamphokarbonsäureestern. Alle diese Derivate der Azetessigsäure sind also wahre Homologe und ebenso sind alle diese Abkömmlinge der Kamphokarbonsäure streng homolog. Da nun die erschöpfend alkylierten Ester, wie z. B. Diäthylazetessigester und Äthylkamphokarbonsäureester, absolut sicher einheitliche Verbindungen darstellen, und zwar die nicht tautomerisierbaren Ketoformen, müssen auch alle ihnen homologen Körper, also die monalkylierten Azetessigester und die Azetessigester selbst, sowie die Kamphokarbonsäureester, die nämliche Struktur besitzen, d. h. einheitliche Ketoformen sein.

Hierdurch wurde die oft ausgesprochene Ansicht, dass alle tautomerisierbaren Gebilde, wenn sie *flüssig* sind, aus im Gleichgewichtszustande befindlichen Gemengen der desmotropen Formen bestehen müssten, ein für allemal widerlegt.

Es wurden dann *Lösungen* des Azetessigesters und des Kamphokarbonsäureesters in *neutralen* Medien spektrochemisch untersucht. Hierbei zeigte sich, dass diese Verbindungen, gelöst in Wasser, Methylalkohol oder Chloroform, und bei beliebigen Konzentrationen, fast absolut genau gleiche Molrefraktion resp. Moldispersion besitzen wie im homogenen, ungelösten, flüssigen Zustande. Die an den Lösungen des Azetessigesters und Kamphokarbonsäureesters in neutralen Medien gemachten Erfahrungen bestätigen somit auf das vollkommenste den vorher an der Hand der Homologie begründeten Satz: dass beide Arten von Estern bei gewöhnlicher Temperatur aus einheitlichen Körpern bestehen, und zwar aus den Ketoformen. An diesem homogenen desmotropen Zustande wird durch Auflösung der Ester in *neutralen* Medien nichts geändert. Dagegen wird durch Auflösung dieser Ester in *alkalischen* Medien, wie die früheren optischen Bestimmungen zeigten, eine totale und momentane Enolisierung der genannten Ester bewirkt, welche Umwandlung sich aber lediglich durch den salzbildenden, alkalischen Bestandteil vollzieht, während das neutrale Lösungsmittel hierbei ohne jede merkliche Mitwirkung ist.

Eine Diskussion der Eigenschaften der verschiedenen *chemischen* Desmotropie-Diagnostica ergab schliesslich, dass keines derselben geeignet ist, über die betreffende desmotrope Form eines tautomerisierbaren Körpers sichere Auskunft zu erteilen. Insbesondere unterscheidet sich das Eisenchlorid, das am allgemeinsten angewandte und als zuverlässigstes betrachtete Diagnostikum in nichts wesentlichem von den anderen Reagentien. Speziell bei den am genauesten studierten Kamphokarbonsäureestern erwies sich die Unzuverlässigkeit der Eisenchloridreaktionen. Je nach der Natur und Dissoziationskraft der angewandten Lösungsmittel (Wasser, Alkohole, Benzol usw.) erfolgen die bekannten Farberscheinungen oder bleiben aus. Das Eisenchlorid täuscht so die An- oder die Abwesenheit der farbgebenden Enolform in der einen oder der anderen Lösung vor, während die optischen Untersuchungen mit Sicherheit lehren, dass keine dieser Lösungen Enolform enthalten. In Wirklichkeit wird nämlich das farbgebende und salzbildende Enol erst durch das Eisenchlorid katalytisch geschaffen, und zwar je nachdem dieses in der betreffenden Lösung mehr oder weniger dissoziiert und damit zur Salzbildung disponiert wird. Das Eisenchlorid spielt also eine ähnliche Rolle wie die Natriumalkoholate, welche die Pseudosäuren enolisieren und zur Salzbildung bringen, nur dass diese Fähigkeit beim Eisenchlorid von der Dissoziationskraft des Lösungsmittels sehr stark abhängt. Aus alledem erhellt, dass ebenso wenig wie irgend welche anderen Rea-

gentien auch das Eisenchlorid als Prüfstein auf fertig vorliegende Enolformen und überhaupt nicht als zuverlässiges Desmotropie-Diagnostikum gelten darf.

Heidelberg, Universität. Autoreferat (J. W. Brühl).

1495. Pfeiffer, P. — *„Beitrag zur Kenntnis der Hydrolyse des Zinnchlorids und Zinnbromids I.“* Chem. Ber., 38, p. 2466—2470, 1905.

Es gelang dem Verf. zu zeigen, dass die Hydrolyse von Zinntetrachlorid und -bromid nicht direkt zu Zinnsäure führt, sondern stufenweise verläuft. Der Verf. isolierte intermediär auftretende Oxyhalogenide der Formel:

$$SnX_3OH \cdot (X = \text{Halogen}),$$

die mit Wasser und Äther additionell kristallysieren.

Als interessantes Ergebnis fand der Verf., dass in alkoholischer Lösung eine ganz parallele „Alkoholyse“ eintritt, als deren erste fassbare Produkte Körper der Formel:

$$SnX_3O \cdot C_2H_5 + C_2H_5OH$$

auftreten.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Zinntetrachlorid bezw. -bromid keine Elektrolyte sind und Alkohol ein nur geringes Dissoziationsvermögen für gelöste Körper besitzt, scheint der Versuch lohnend, „den wesentlichen Verlauf der Alkoholyse und Hydrolyse als rein chemischen Vorgang aufzufassen, also ohne Zuhilfenahme von Ionenreaktionen zu deuten“.

Die einfachste Beschreibung der hier statthabenden Vorgänge auf Grund der Koordinatenlehre ist etwa folgende:

Bringt man Zinnhalogenide mit Äther, Pyridin, Alkylsulfid, Salzsäure u. a., so bilden sich Anlagerungsverbindungen vom Typus

$$\left[Sn{}^{X_4}_{R_x}\right],$$

indem die Koordinatenstellen mehr oder minder vollständig ausgefüllt werden. Diese Additionsprodukte sind dann stabil, wenn sich nicht Salz- oder Bromwasserstoffsäure abspalten kann. Anders liegen die Verhältnisse bei Wasser- und Alkoholanlagerung. Es lagert sich analog wie frisches Wasser und Alkohol an. Diese Hydrate haben aber die Tendenz bei Gegenwart von überschüssigem Wasser Halogenwasserstoffsäure abzuspalten, etwa nach:

$$\left(Sn{}^{X_4}_{(OH_2)_x}\right) \longrightarrow Sn\begin{matrix}X_3\\OH\\(OH_2)_{x-1}\end{matrix} + HX,$$

d. h. es tritt Hydrolyse ein, die bei öfterer Wiederholung des Prozesses schliesslich zu Zinnsäure führt.

Ganz analog verliefe die Alkoholyse. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. R. Kremann.

1496. Jorissen, P. W. und **Ringer**, W. E. — *„Die Oxydation von Benzaldehyd durch Sauerstoff bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.“* J. f. prakt. Chem., Bd. 72, p. 173—184, 1905.

Um die im Lichte vor sich gehende Reaktion zwischen Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Sauerstoff oder Luft genauer zu studieren, wiederholten die Verff. unter verschiedenen Versuchsbedingungen die Versuche von Erlenmeyer jun., Jorissen, Engler und Wild, Nef, Michael, Bayer und Villiger. Im diffusen Tageslicht bildete sich in einem ½ Literkolben, der mit Sauerstoff gefüllt war und auf dessen Boden sich

Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und chemisch gereinigter Sand befand, Benzoyl-acetyl-superoxyd. Die Verf. halten deshalb die Formulierung von Nef. für den Reaktionsverlauf für am wahrscheinlichsten.

$$\text{I. } (CH_3CO)_2O + 2C_6H_5CO_2H = 2(C_6H_5CO)(CH_3CO)O + H_2O.$$
$$\text{II. } (C_6H_5CO)(CH_3CO)O + H_2O_2 = (C_6H_5CO)(CH_3CO)O_2 + H_2O.$$

Je länger und je intensiver die Bestrahlung ist, umso grösser ist, wie schon früher Wöhler und Liebig, Schönbein, Chasteing und Jorissen fanden, die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die mit der Reaktion verbundene Druckzunahme massen die Verff. an einem Manometer bei verschiedener Bestrahlungsanordnung; auch liess sich im Dunkeln eine Nachwirkung der Bestrahlung konstatieren. Röntgenstrahlen und Radiumbromid zeigten sich unwirksam.

Einer bestimmten Anschauung über den Mechanismus der Reaktionsbeschleunigung durch Licht schliessen sich die Verff. vorläufig nicht an.

H. Grossmann.

1497. Tammann, G. — *„Über die Anwendung der thermischen Analyse in abnormen Fällen.“* ZS. f. anorgan. Chem., 45, p. 24—30. 1905.

In einer früheren Mitteilung wurde gezeigt, in welcher Weise die Zusammensetzung von kristallisierten, chemischen Verbindungen durch thermische Analyse bestimmt werden kann, und zwar wurden die beiden Hauptfälle:

1. die Verbindung schmilzt zu einer homogenen Flüssigkeit und
2. die Verbindung zerfällt bei einer bestimmten Temperatur in eine andere Kristallart und eine Schmelze

näher untersucht. In dem zweiten Falle können bei der Anwendung der thermischen Analyse einige Komplikationen auftreten, durch welche die Erreichung des Zwecks der thermischen Analyse verhindert zu werden scheint. Doch auch in solchen Fällen kann die Zusammensetzung der Verbindung, wenn auch auf einem Umwege, festgestellt werden. Der Anwendung der thermischen Analyse, bei der aus dynamischen Erscheinungen auf die Bedingungen von Gleichgewichten geschlossen wird, stehen keine Hindernisse im Wege, wenn folgende allgemeine Bedingungen erfüllt sind:

1. müssen die Reaktionen, welche vor und während der Kristallisation in den Schmelzen sich abspielen, so schnell verlaufen, dass sie dem Vorgang der Kristallisation folgen können;
2. muss die Menge, welche pro Zeiteinheit kristallisiert, nur von dem Betrage des Wärmeabflusses aus der kristallisierenden Masse abhängen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

F. Warschauer.

Varia.

1498. Boudouard, O. — *„Recherches sur la fusibilité des laitiers de hauts-fourneaux.“* Journ. of the Iron and Steel Inst., mai, 1905; Revue de Métallurgie, juin, 1905.

L'auteur a employé une méthode de comparaison et déterminé, non pas les températures de fusion des laitiers, mais leurs températures d'affaissement.

Le laitier, fait par le mélange des constituants préalablement broyés à la même finesse, est amené sous forme de montres de dimensions identiques aux montres de Seger employées en céramique pour la détermination

des températures élevées, puis soumis à l'action de la chaleur: il est facile d'observer le commencement du remollissement. Par comparaison avec des montres de Seger, on détermine la température à laquelle s'est effectué ce ramollissement.

Les essais étant continuellement faits dans les mêmes conditions, les températures d'affaissement ainsi obtenues peuvent servir de termes de comparaison pour classer les laitiers d'après leur fusibilité.

Après avoir indiqué les nombreux résultats numériques relatifs aux silicates d'alumine, aux silicates de chaux, aux aluminates de chaux et aux silicates aluminocalciques (sous forme de tableaux et de courbes), l'auteur donne les conclusions suivantes:

1. Les températures d'affaissement des laitiers étudiés peuvent être considérées comme pratiquement identiques aux températures de fusion: l'expérience montre que les différences entre ces températures sont de l'ordre de grandeur de l'approximation avec laquelle on repère actuellement les températureses supérieures à 1500 °.

   Quant à la différence existant entre la température de formation d'un laitier et celle de fusion, elle est également de l'ordre de grandeur de l'approximation des mesures comme le montrent les essais relatifs au silicate dicalcique SiO_2, 2 CaO et Al_2O_3, 1,8 CaO. Dans la pratique des haut-fourneaux, lorsque les fondants sont ajoutés en plus ou moins gros morceaux, plus ou moins bien mélangés, la température de formation du laitier est certainement plus élevée que la température de fusion; mais ces températures seront d'autant plus rapprochées que le mélange préalable des constituants aura été plus intime et plus complet. Pour un laitier donné, la température de fusion observée peut être regardée comme le minimum de la température de formation; et dans le haut-fourneau, il y aura certainement économie de combustible si les fondants sont préalablement pulvérisés et mélangés.

2. Le point de fusion de la silice est égal à 1830 °. L'examen des courbes de fusibilité des silicates et aluminates de chaux montre que l'addition d'une petite quantité de silice ou d'alumine (10 %) à la chaux suffit pour abaisser considérablement le point de fusion; le phénomène est moins net lors de l'addition de chaux à l'alumine (40 % sont nécessaires pour abaisser le point de fusion à 1500 °).

3. L'existence des composés définis

SiO_2, CaO		Al_2O_3, CaO
SiO_2, 2 CaO	et	Al_2O_3, 2 CaO
SiO_2, 3 CaO		Al_2O_3, 3 CaO

   dont la préparation et les propriétés ont déjà été décrites, est confirmée par les courbes de fusibilité.

4. Un diagramme triangulaire, auquel sont adjointes de nombres courbes complémentaires, synthétise l'ensemble de nos connaissance sur la fusibilité des silicates aluminocalciques; il précise et étend les conclusions d'Åkerman et Gredt.

   En général, l'addition d'alumine à un silicate de chaux augmente d'abord la fusibilité qui tend vers un maximum, puis la diminue. Plus le silicate est basique, plus il doit renfermer d'alumine pour que sa fusibilité augmente. Puis sont étudiées l'in-

fluence de l'indice et l'influence de la substitution de l'alumine à la chaux, la proportion de silice restant constante, sur la fusibilité.
5. Ce diagramme triangulaire constitue un véritable barême qui permettra aux ingénieurs métallurgistes de déterminer sans difficulté la température de fusion d'un silicate aluminocalcique donné: on sait que l'un des facteurs les plus importants de la bonne marche d'un haut-fourneau est la connaissance du dégré de fusibilité du laitier.

Utilisant les données numériques que l'on trouve dans les traités de métallurgie, l'auteur a déterminé les températures de fusion de laitiers industriels de diverses origines et de composition chimique variable: elles sont toutes comprises entre 1350 ⁰ et 1450 ⁰.

Ces températures ne sont évidemment qu'approchées; mais si l'on se rappelle les conclusions d'Akerman relatives à l'influence des oxydes étrangers sur la fusibilité des silicates aluminocalciques; et si l'on se rappelle également, comme règle générale, qu'un laitier est d'autant plus fusible qu'il contient plus de constituants, les nombres indiqués plus haut présenteront néanmoins un intérêt pour les ingénieurs métallurgistes: ils donneront les températures de fusion maxima de laitiers correspondant à une composition chimique déterminée. Analyse de l'auteur.

1499. Küster, F. W. und **Münch,** S. — *„Über Dichtebestimmungen mit der Pipette und das Einstellen titrimetrischer Lösungen nach dem Volumgewicht.“* ZS. f. anorgan. Chem., Bd. 43, p. 373—383, 1905. Mit 1 Figur.

Es ist für den Chemiker am nächsten liegend, Volumgewichte von Flüssigkeiten mit der Pipette zu bestimmen, weil dieses Instrument dem Chemiker einerseits immer zur Hand und andererseits sein Gebrauch ihm geläufig ist. Gegen diese Verwendung der Pipette schien jedoch zu sprechen, dass die Bestimmungen nach vorhandenen Angaben nur auf 0,001 des Wertes genau sein sollten, es liess sich jedoch zeigen, dass bei recht sorgfältigen Arbeiten schon gewöhnliche Pipetten eine Genauigkeit von 0,0001 gewähren. Verwendet man aber Pipetten mit Überlaufspitze und Hahn, wie man sie leicht selbst herstellen kann, so erreicht man bei sehr sauberem Arbeiten eine Genauigkeit von 0,00001 bis 0,000005. Der Chemiker kann deshalb mit Hilfe einer derartigen Pipette, die für den Zweck aufbewahrt wird, Volumgewichtsbestimmungen mit derselben Genauigkeit ausführen, wie mit Pyknometern oder Senkkörpern. Auf Grund derartig genauer Volumgewichtsbestimmungen können dann z. B. Normallösungen in beliebiger Menge durch Verdünnen hergestellt werden. In vorliegender Arbeit ist eine Tabelle mitgeteilt für die Bereitung von normaler Salzsäure nach dem Volumgewicht. Autoreferat (F. W. Küster).

1500. Prytz, K. — *„Eine rotierende Schlauchpumpe ohne Ventile und ihre Verwendung.“* ZS. f. Instrumentenkunde, 1905, p. 193—198.

Die Schlauchpumpe ist folgondermassen eingerichtet: Ein gewöhnlicher Kautschukschlauch wird auf einem starken leinenen Band festgeklebt; das Band wird straff um eine Zylinderfläche so gelegt, dass der Schlauch etwas mehr als eine Windung bildet; die freien Schlauchenden werden durch Löcher in dem Zylindermantel nach innen geführt, um von da aus sich weiter fortzusetzen. Wenn eine um die Achse des Zylinders bewegliche, gegen den Schlauch gedrückte Rolle herumgeführt wird, wird das den Schlauch erfüllende Fluidum in Bewegung gesetzt. Durch diese An-

ordnung wird es erreicht, dass die Pumpe ohne Ventile arbeitet, und dass die Stromrichtung einfach durch Umkehrung der Drehrichtung umgekehrt wird. Die Pumpe arbeitet ebenso gut mit Flüssigkeiten wie Wasser oder Quecksilber als mit Gasen. Bei hinlänglicher Wanddicke des Schlauches evakuiert sie einen Raum bis auf ca. 30 mm Hg-Druck.

Die besprochenen Verwendungen sind die folgenden:

1. Isolation der Edelgase eines Gasgemenges, welche darauf gegründet ist, dass man mittelst der Pumpe eine fortdauernde Zirkulation des Gasgemenges durch verschiedene Absorptionsmittel herstellt.
2. Aufnahme von Quellwässern und Quellgasen und deren Untersuchung auf Radioaktivität. Herr Th. Thorkelsson hat 1904 mehrere isländische heisse Quellen mit Hilfe der Pumpe untersucht.
3. Heben und Senken von Quecksilber. In Messapparaten für Gase oder in Apparaten zum Aufsammeln von Gasen über Quecksilber wird diese Flüssigkeit unmittelbar mittelst des Drehens der Pumpe hinauf- oder hinabgetrieben, indem man so das Heben oder das Senken eines Reservoirs vermeidet. Man beherrscht so die Bewegung des Quecksilbers viel sicherer.

Eine Quecksilberfallluftpumpe ist mittelst der durch einen elektrischen Motor getriebenen Schlauchpumpe selbsttätig gemacht worden. Das Steigrohr und die Fallpumpe bilden zusammen mit der Schlauchpumpe einen geschlossenen Kreis, in welchem das Quecksilber zirkuliert, so dass es in keine Berührung mit der Atmosphäre kommt. Viele Verwendungen der Pumpe als kleinen Hilfsapparates im Laboratorium oder bei Vorlesungen sind dadurch begründet, dass man mittelst des Schlauches der Pumpe eine Verbindung zwischen zwei Behältern herstellt, welche es zulässt, den die Behälter erfüllenden flüssigen Körper unabhängig von dem gerade vorhandenen Druckunterschied in der einen oder anderen Richtung zu transportieren oder in Ruhe zu lassen. Macht man die Rolle los, so hat man eine gewöhnliche, den Druckunterschied ausgleichende Verbindung. Auch als zuverlässiger Messapparat für Gase und Flüssigkeiten ist die Pumpe bequem verwendbar. Autoreferat.

1501. Fischer, F. — „*Über eine für chemische Zwecke geeignete Quecksilberbogenlampe mit Quarzeinsatz.*“ Chem. Ber., 38, p. 2630—2633, 1905.

Die Lampe besteht aus einem Dewarzylinder aus Quarzglas, der einen als Anode dienenden Eisenring trägt und in einen evakuierbaren Glaszylinder, durch den die Zuführungsdrähte zur Anode eingeschmolzen sind, eingelassen ist. Am Boden dieses äusseren Zylinders ist Quecksilber, das durch einen eingeschmolzenen Platindraht mit der äusseren Stromleitung in Verbindung ist und als Kathode dient.

Der ganze Apparat steht in einem Kühlgefäss. Um die Temperatur im Lampeninnern noch mehr herabzudrücken, damit eine geringere Dichte des Quecksilberdampfes erzielt wird, die ihrerseits die Bildung ultravioletten Lichtes begünstigt, wird in das innere Dewarsche Gefäss, das das der Strahlung auszusetzende Gas aufzunehmen hat, ein äusserst sinnreich konstruierter Glaskühler eingesetzt.

Dieser Kühler gestattet nämlich gleichzeitig einerseits Zu- und Abfuhr von Gas, andererseits Zu- und Abfuhr von Kühlwasser.

Sollen Flüssigkeiten im inneren Quarzgefäss bestrahlt werden, kann man statt des erwähnten Glaskühlers einen Rückflusskühler aufsetzen oder in die Flüssigkeit einen sog. „Stangenkühler“ eintauchen lassen.

R. Kremann.

1502. Gumlich, E. — *„Versuche mit Heuslerschen Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen.“* (Mitt. aus d. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) Ann. d. Phys. (4), Bd. 16, p. 535—550, 1905.

Der Verf. hat die magnetischen Eigenschaften der eisenfreien ferromagnetischen Heuslerschen Legierungen untersucht, die Resultate sind im Auszuge nicht wiederzugeben.

W. Kösters.

1503. Liebermann, Leo und **Liebermann**, Paul. — *„Ist zur Guajakreaktion die Gegenwart einer Katalase notwendig?“* Pflüg. Arch., Bd. 108, H. 10—12, p. 489—498, 1905.

Dass zum Zustandekommen der Guajakreaktion des Malzauszuges die Gegenwart der als Zwischenferment wirkenden Katalase d. h. eines Fermentes, das H_2O_2 katalysiert, nicht notwendig ist, sondern der einfache Sauerstoffüberträger (Peroxydase) genügt (vgl. Phys.-chem. Centrbl., Bd. I, p. 735) wird folgendermassen bewiesen: Malzauszug mit frisch gefälltem HgO und MgO geschüttelt — zum Zurückhalten der eiweissartigen Stoffe und der Fermente — gibt die Guajakreaktion fast unverändert stark bei Zusatz von verharztem Terpentinöl, wirkt aber nicht mehr auf H_2O_2, enthält also keine Katalase, sondern nur noch Peroxydase. Ebenso gibt ein auf 87° erhitzter Malzauszug Guajakreaktion ohne H_2O_2 zu zersetzen.

Wird das Kaseïn in Milch ausgefällt, so gibt das Filtrat Guajakreaktion, katalysiert aber H_2O_2 nicht; genau so verhält sich eine reine Hämoglobinlösung, deren wirksamer Bestandteil das Methämoglobin ist. Methämoglobinlösung hat aber nicht die geringste katalytische Wirkung.

(Hygienisches Inst. d. Univ. Budapest.)

H. Aron.

1504. Leduc, Stephane. — *„Variation de la pression osmotique dans le muscle par la contraction.“* C. R., t. 140, p. 1190—1191, 1905.

La contraction musculaire augmente la pression osmotique et d'autant plus que les excitations sont plus prolongées ou plus faites.

C. Marie.

Bücherbesprechungen.

1505. Weinstein, B. — *„Thermodynamik und Kinetik der Körper.“* Bd. 3, 1. Halbband. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, XVI u. 464 pp.

Der vorliegende Band enthält die Kapitel über die verdünnten Lösungen, Dissoziation, Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus. Den Anfang bildet eine Auseinandersetzung der Theorie von van't Hoff über verdünnte Lösungen. Dies Kapitel zeigt am besten den typischen Unterschied zwischen dem vorliegenden Buch und den Arbeiten anderer Autoren, welche dasselbe Kapitel behandelt haben. Denn während durch die übliche Darstellungsweise wohl ziemlich allgemein der Glaube herrschend geworden ist, dass van't Hoffs Gesetze und seine Theorie in aller Strenge gelten, zeigt der Verf. durch eine sachgemässe Kritik, wie unsicher das ganze Gebäude ist. Nach einem Abschnitt, welcher sich auf allgemeine physikalische Eigenschaften der verdünnten Lösungen bezieht und einem weiteren, der die mathematische Darstellung verschiedener dieser Eigenschaften zum Gegenstande hat, folgt ein Abschnitt über das osmotische Gleichgewicht und die

dabei auftretenden Wärmen, wobei neue Grundlagen für die van't Hoffsche Theorie gewonnen werden. Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit der Theorie der Dissoziation. Hier werden neue strenge Formeln abgeleitet mit unbestimmten Koeffizienten, deren Deutung späteren Arbeiten überlassen werden muss. Gerade dieser Abschnitt enthält für den Experimentator eine Fülle von Anregung. Der letzte Abschnitt enthält die Theorie der Dampfspannung und des Gefrierens der Lösungen. Auch die hier abgeleiteten Formeln unterscheiden sich von den sonst gegebenen. Mit dem 15. Kapitel beginnt die Thermodynamik der elektrischen und magnetischen Erscheinungen. Welche Fülle von Stoff bearbeitet worden ist, geht schon aus den Überschriften der einzelnen Abschnitte hervor: Über Elektrizität und Magnetismus, allgemeine Theorie der Elektrizität und des Magnetismus und der elektromagnetischen Energien, Energie elektrischer Ladungen und Entladungen, Energie der Magnetisierung und Entmagnetisierung, Energie der Elektro- und Magnetostriktion, die kinetische Energie der Ströme und Magnete, Wärmeentwickelung in einem Stromkreis, Joules Gesetz, Thermostrom, Peltier und Thomson-Wärme, thermomagnetische und galvanomagnetische Wirkungen, die elektromotorischen Kräfte des galvanischen Stroms, Kontaktelektrizität.

Der Ref. muss es sich leider versagen, auf Einzelheiten einzugehen. Der Verf. hat sich ein grosses Verdienst erworben, dass er das ganze Gebiet der Thermodynamik und Kinetik einer kritischen und zugleich zusammenfassenden Bearbeitung unterzogen hat. Für alle auf diesem Felde Arbeitenden ist das vorliegende Buch unentbehrlich. Die Lektüre ist vielfach nicht leicht, der Verf. schreckt vor schwierigeren mathematischen Entwickelungen nicht zurück, aber durch den fortwährenden Vergleich der Theorie mit der Erfahrung erkennt auch der weniger geübte Mathematiker, worauf es dem Verf. ankommt, wo das Experiment noch einzusetzen hat und wo die Theorie versagt.

Wir haben in der deutschen Sprache mehrere grossangelegte Werke über einzelne Abschnitte der Naturlehre, z. B. Ostwalds allgemeine Chemie, G. Wiedemann, die Lehre von der Elektrizität, Kayser, Spektralanalyse usw. Ein jeder, der wissenschaftlich auf einem dieser Gebiete gearbeitet hat, weiss wie sehr das Arbeiten durch diese Handbücher erleichtert wird. In die Reihe dieser Bücher, die in keinem Laboratorium fehlen dürfen, gehört auch das vorliegende. G. Schmidt.

1506. von Geitler, J. — *„Elektromagnetische Schwingungen und Wellen."* Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, Heft 6, 154 S. mit 86 Abb. Braunschweig, Vieweg und Sohn, 1905, geb. 5,20 Mk.

Mit dem vorliegenden Heft dieser Sammlung hat es der Verf. in vorzüglicher Weise verstanden, die Schwierigkeiten zu überwinden, welche wohl besonders ein solcher Gegenstand der leichtverständlichen populären und doch eingehenden, gründlichen Behandlung bietet. Mit der Wiedergabe der Vorstellungen der alten Fernwirkungstheorie der Elektrizität, wie sie aus Newtons Entdeckung hervorging, beginnend, führt die Darstellung mit dem Hinweis auf die Existenz magnetischer und elektrischer Kraftlinien zu den Faradayschen Ideen und den weiterhin daraus gezogenen Konsequenzen Maxwells, deren experimentelle Verifikation durch Hertz dann leicht verstanden und in ihrer Bedeutung erkannt wird. Nach den Hertzschen Versuchen weisen zahlreiche Experimente auf die Analogie zwischen

den neuen elektromagnetischen und den alten optischen Erscheinungen hin und lehren dadurch die Wichtigkeit der neuen Erkenntnisse für die Wissenschaft, während ein kleiner Schlussabschnitt die Richtung zeigt, in der die Praxis der Wellentelegraphie sich daraus entwickelte und noch weiterhin Förderung empfängt. A. Becker.

1507. Thomson, J. J. — „*Elettricità e materia.*“ (Elektrizität und Materie.) Italienische Übersetzung mit Zusätzen von Dr. J. **Faè.** Mailand, M. Hoepli, XXIV, 199 S. mit 18 Abbild., 1905. Fr. 2.

Was die Original-Abhandlung von J. J. Thomson anlangt, so ist sie schon in dem Phys.-chem. Centralbl. (1905, S. 319) besprochen worden. Es handelt sich jetzt um eine neue vorzügliche italienische Übersetzung der wohlbekannten an der Yale-Universität gehaltenen Sillimanvorlesungen.

Der Übersetzer hat einen interessanten Anhang über neuere Versuche im Gebiet der Radioaktivität und besonders über die Radioaktivität der italienischen Materialien beigefügt. M. G. Levi.

1508. Mellor, J. W. — „*The Crystallization of Iron and Steel.*“ London, 1905, Longmans, Green & Co., 39 Paternoster Row. E. C., pp. 144. Price 5/— net.

This little volume — a reprint of six lectures delivered before a County Technical School — is intended to be an introduction to the science of metallography. Metallography, once the luxury of a few „molecular“ specialists, has now become the everyday necessity of the scientific metallurgist and engineer, and it is to this important class of readers that will specially appeal Dr. Mellor's very admirable and clear summary of the, remarkable discoveries the last few years have brought forward in our knowledge of the intimate structure of iron and steel. The titles of the chapters will sufficiently indicate the scope of the book, which can be very heartily recommended to those approaching the subject for the first time:

The Solidification and Cooling of Alloys;
The Constituents of Iron and Steel;
The Hardening, Annealing, and Tempering of Steel (it should be mentioned in passing that the author does not commit himself at all in presenting the rival theories of annealing and hardening associated particularly with the names of Osmond, Howe, Arnold, and Roberts-Austin, but preserves instead a wise suspension of judgment „each of these hypotheses has its weak and its stong points“);
The Crystallization of Iron and Steel;
The Influence of Stress and Strain;
How to prepare a Specimen for the microscope — this a most useful section to the beginner.

The glossary of terms used in metallography issued by the „Iron and Steel Institute“ is added as an appendix, but the author should not have used the original unrevised version of this glossary which was drafted in the first instance for purposes of criticism. The illustrations are very plentiful and being mostly impressed from the original blocks are, with an exception or two, exceedingly good, but the magnifications are not always stated, and in any case these should be repeated under the photographs.

F. S. Spiers.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 1. Dezember 1905. No. 23.

Physik.

1509. **Langevin**, P. — *„La physique des électrons.“* Rev. gén. d. Sc., t. 16, p. 257—276, 1905.

Dans cet article général l'auteur indique les bases expérimentales et théoriques sur lesquelles repose la notion d'électron, montre les conséquences diverses que l'on en peut deduire et les points qui demandent de nouvelles recherches. C. Marie.

1510. **Mache**, H. — *„Über die Radioaktivität der Gasteiner Thermen.“* Monatsh. f. Chemie, Bd. 26, p. 340—372, 1905.

Der Verf. berichtet über seine Beobachtung, dass im Gasteiner Thermalwasser und Quellgas in ausserordentlich reichlichem Masse radioaktive Emanation vorhanden ist, der dieselbe Abklingungskonstante, wie sie Radiumemanationen besitzen, zukommt.

Auch die durch sie induzierte Aktivität folgt genau den Gesetzen, welche an durch Radium induzierten Körpern beobachtet werden.

Der Absorptionskoeffizient der fraglichen Emanation und der von Radiumemanation im Wasser ist der gleiche und nimmt mit steigender Temperatur ab.

Das Gesetz der Abklingung der Emanation ist das gleiche, ob das Abklingen im Wasser oder in Luft erfolgte.

In den verschiedenen Quellen beobachtete der Verf. einen verschiedenen Gehalt an Emanation. Den Grund hierfür sieht der Verf. darin, dass die von gemeinsamer Urquelle aufsteigenden Wasser nach sehr verschiedener Laufzeit die Erdoberfläche erreichen, denn eine verschieden starke Mischung mit inaktivem Tagwasser kann nicht Grund dieser Verschiedenheit sein, da gerade die kälteren Wasser, die also mehr inaktives Tagwasser aufgenommen haben müssten, am reichsten an Emanation sind.

Die Quellengesteine von Gastein verdanken ihre Radioaktivität insgesamt einem einzigen Quellenprodukt einer Art Braunstein, dem sogenannten „Reissacherit“. Die Aktivität dieses Schlammgesteines ist etwa 0,5—3,9 der des Uranylnitrats unter vergleichbaren Umständen. Die von dem Mineral ausgesandte Emanation ist mit der Emanation aus der Quelle identisch.

Bei der chemischen Trennung folgt der radioaktive Stoff dem Barium.

Aus seinen Beobachtungen schliesst der Verf., dass die Gesteine, aus denen die Gasteiner Thermen aufsteigen, radioaktiv und emanierend sein dürften. Der ganz hervorragende Parallelismus deutet darauf hin, das der radioaktive Bestandteil Radium selbst sein dürfte. Das Radium dürfte sich in nur sehr geringem Betrage im Thermenwasser lösen und dann wieder in dem „Reissbacherit“ genannten Sedimente abgesetzt werden.

Besonders verdient hervorgehoben zu werden, dass Radium hier nicht mit Uran zugleich auftritt, und auch nicht an Bariumsulfat, sondern an eine leicht lösliche Verbindung des Elements gebunden ist. R. Kremann.

1511. **Mache**, H. und **Meyer**, S. — *„Über die Radioaktivität der Quellen der böhmischen Bädergruppe: Karlsbad, Marienbad, Teplitz-Schönau-Dux, Franzensbad, sowie von St. Joachimstal.“* Monatsh. f. Chemie, Bd. 26, p. 595—625, 1905.

Die Verff. ermittelten den Emanationsgehalt der einzelnen Quellen der verschiedenen Badeorte, wobei sich ergab, dass dieser Gehalt am gleichen Orte von Quelle zu Quelle sehr verschieden sein kann. Um allgemeine Schlüsse zu ziehen, darf die Untersuchung eines Quellenkomplexes auf Radioaktivität sich nicht auf einzelne Wasser oder Gase beschränken.

So schwanken die gegebenen absoluten Werte des Sättigungstromes in ESE. (i. 10^3) für die Wasser in Karlsbad zwischen 38,4 und 0,99, für Marienbad zwischen 6,78 und 0,66, für Teplitz-Schönau-Dux zwischen 8,73 und 3,13, endlich für Franzensbad zwischen 0,96 und 0,13.

Es zeigte sich als eine besondere Eigenheit, dass die kalten Eisenquellen die im Karlsbader Thermalgebiet eine stärkere Emanation aufweisen, als die eigentlichen Thermen, und von diesen sind die kühleren stärker emanationsfähig als die heissen.

Ganz besonders emanationsfähig ist das Grubenwasser von St. Joachimstal, es zeigt den grössten Emanationsgehalt der überhaupt im Quellwasser gefunden worden war (i. $10^3 = 185$ ESE).

Ferner studierten die Verff. das Verteilungsgleichgewicht der Emanation zwischen Wasser und Luft. Es ist bei gasarmen Quellen ungefähr das gleiche, wie es sonst an Wasseremanation gefunden wurde.

Mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration der Emanation in der Gasphase zu. Bei den gasreichen Quellen von Franzensbad, Marienbad und Karlsbad liegt das Verteilungsgleichgewicht so, dass in wässeriger Phase relativ mehr Emanation ist. Die Verff. schliessen daraus, dass das Gas seinen Emanationsgehalt dem Wasser entnimmt und in letzterwähnten Fällen der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht ist. Die Zerfallsgeschwindigkeit der Quellenemanationen der untersuchten vier Badeorte erfolgt exakt nach einem Exponentialgesetz mit Konstanten, welche sich den für Radiumemanation erhaltenen Werten gut anschliessen.

Desgleichen zeigt der Gang des Abklingens der induzierten Aktivität vollkommene Analogie mit Radiuminduktion. Auch die induzierte Aktivität, welche durch die Emanation erzeugt wird, die sich aus vorhandenen aktiven Sedimenten (Barytkristalle aus Karlsbad und der Riesenquelle bei Dux) entwickelt, folgt demselben Gesetz.

Thor ist hier nicht nachweisbar.

Die Verff. schliessen aus dem Gesamtverhalten, dass die Natur der Emanationen in den untersuchten Quellen untereinander gleichartig ist und mit der Radiumemanation identisch sein dürfte. R. Kremann.

1512. Becker, A. — „*Messungen an Kathodenstrahlen.*" Ann. d. Phys. Bd. 17, p. 381—470, 1905.

Sämtliche mitgeteilten Messungen beziehen sich auf Kathodenstrahlen von konstanter, grosser Geschwindigkeit, die durch ein Aluminiumfenster der Entladungsröhre in einen zweiten Raum treten, wo ihre Beobachtung erfolgt. Es ist besonderer Wert auf möglichst reine Versuchsbedingungen gelegt und der Verwendung der Strahlen zur quantitativen Untersuchung der Absorption in festen Körpern und Gasen, der Reflexion und sekundären Emission fester Körper ein Studium der Homogenität, der Geschwindigkeit und der Grösse $\frac{\varepsilon}{\mu}$, welche das Verhältnis von Ladung und Masse eines Strahlteilchens ausdrückt, vorausgeschickt.

Es werden zunächst zahlreiche Photogramme gegeben, welche den Lauf der Kathodenstrahlen im absoluten Vakuum auf mehrere Centimeter

darstellen, einmal für den Fall, dass ein mehrere scharfe Blenden passierendes enges Strahlenbündel sich ohne den Einfluss irgend einer äusseren Kraft fortpflanzt, das andere Mal für den Fall, dass dasselbe in einem genau bekannten ablenkenden Magnetfeld läuft, wobei ausserdem seine unbekannte Anfangsgeschwindigkeit in bekannter Weise dadurch zu vergrössern oder zu verkleinern war, dass es ein elektrostatisches Feld von umkehrbarer Richtung längs der Kraftlinien durchlief. Die Interpretation der Abbildungen ergibt, dass die Geschwindigkeit der mit dem Induktorium erzeugten Strahlen praktisch als homogen zu betrachten ist und dass ihre Grösse $1{,}1 \times 10^{10}$ cm pro Sekunde beträgt. Für $\frac{\varepsilon}{\mu}$ findet sich gleichzeitig der Wert $1{,}747 \times 10^7$ c. g. s., der für langsame Strahlen in den Wert $1{,}847 \times 10^7$ übergeht und damit mit den früheren Bestimmungen des Herrn Simon gut übereinstimmt.

Die Messung der Absorption der Strahlen in dünnen Metallblättchen geschieht in der Weise, dass die durch eine gewisse Öffnung gehenden Strahlen von einer im absoluten Vakuum stehenden Metallplatte aufgefangen werden, wo sie ihre negative Ladung abgeben, die mit Hilfe eines damit verbundenen Quadrantelektrometers gemessen wird. Dann wird die Öffnung mit dem zu untersuchenden Blättchen bedeckt und die von ihm durchgelassene Strahlung in derselben Weise bestimmt. In diesen Fällen ist aber zur Erzielung genauer Resultate die Unabhängigkeit des Elektrometergangs von den unvermeidlichen Schwankungen der Anfangsintensität der Strahlen unbedingt erforderlich. Dies lässt sich erreichen durch Anwendung einer sogenannten Kontrollelektrode, die jeweils einen kleinen und unter allen Umständen konstanten Bruchteil der Gesamtstrahlung auffängt, der dann mit der an der Hauptelektrode freiwerdenden Elektrizitätsmenge zu vergleichen ist. Derartige Beobachtungen sind mit mehreren im Prinzip voneinander verschiedenen Auffangeapparaten angestellt und die erhaltenen Resultate miteinander verglichen worden. Sie lassen sich dahin zusammenfassen, dass neben der Absorption der Kathodenstrahlen in dem festen Körper zwei weitere Vorgänge bestehen, nämlich eine teilweise Reflexion des auffallenden Strahls an diesem Körper und ausserdem ein Austreten neuer, dem Atominnern desselben entnommener sehr langsamer Kathodenstrahlen. Die Absorption ist in Aluminium, Kupfer, Silber und Gold um so beträchtlicher, je grösser die Dichte dieser Körper; das Lenardsche Massengesetz aber, wonach Proportionalität zwischen Dichte und Absorptionsvermögen bestehen müsste, ist nicht erfüllt, indem Gold um etwa 15 % und Kupfer um 20 % weniger absorbieren, als der Dichte entsprechen würde. Von der Dicke der durchstrahlten Schichten sind die Absorptionskoeffizienten, die sehr oft für jede Substanz bestimmt wurden, innerhalb eines weiten Bereichs unabhängig.

Die Reflexionskoeffizienten, welche angeben, welcher Bruchteil der auffallenden Strahlenmenge eine Zurückwerfung erfährt, sind in sehr geringem Masse abhängig von der Dicke der reflektierenden Schicht, sie nehmen ziemlich regelmässig mit der Dichte der Substanzen zu und betragen für Aluminium 0,172, Kupfer 0,407, Silber 0.433 und Gold 0,49 bis 0,56.

Die Untersuchung der sekundär ausgestrahlten Quanten lässt die Unabhängigkeit ihrer Grösse von der Richtung der primären Bestrahlung erkennen. Die Grösse ist ausserdem zwar für jede Substanz etwas verschieden, aber von der Dichte derselben durchaus unabhängig.

Einwandsfreie Intensitätsmessungen der **Kathodenstrahlen** in Gasen von gewöhnlichem Druck sind bisher nur mit Phosphoreszenzschirmen ausgeführt worden, während man sich für elektrometrische Arbeiten auf stark verdünnte Gase beschränken musste und trotzdem noch mit Fehlerquellen zu rechnen hatte. Demgegenüber bedient sich die gegenwärtige Untersuchung einer neuen durch eine frühere Arbeit begründeten Methode, die in der Anwendung kleiner Paraffinkondensatoren besteht und die Messung gestattet unabhängig von Leitfähigkeit im Gas oder sekundärer Strahlung. Die an 11 verschiedenen, möglichst rein dargestellten Gasen gewonnenen Ergebnisse sind etwa die folgenden: wie schon von Herrn Lenard angegeben wurde, zeigt sich das Verhältnis von Absorptionsvermögen und Druck als konstant für beliebige Variation des Drucks. Die neu und exakt konstatierten Abweichungen vom Massengesetz erscheinen für manche Gase sehr beträchtlich. Besonders grosse Absorption zeigt in dieser Hinsicht Wasserstoff und mit ihm alle Gase, deren Moleküle Wasserstoff enthalten, während auf der anderen Seite die einatomigen Gase Argon und Helium eine ausgesprochen geringe Absorption verraten. Von besonderer Wichtigkeit erscheint das Ergebnis, dass die Reihe der Gase, welche nach der Grösse der Abweichungen vom Massenproportionalitätsgesetz geordnet ist, nahezu denjenigen Reihen parallel läuft, welche man beim Ordnen der Gase nach der Grösse des Quotienten von Molekularvolumen und Dichte oder der um eins verminderten Dielektrizitätskonstanten und der Dichte erhält. Diese Übereinstimmung legt neue Vermutungen nahe mit bezug auf den inneren Bau des Atoms und gestattet insbesondere die Vorstellungen zu stützen und zu erweitern, die zuerst von Herrn Lenard über den Gegenstand geäussert worden sind, worauf aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

Autoreferat.

1513. Walter, B. — *„Über das Röntgensche Absorptionsgesetz und seine Erklärung.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 561—571, 1905.

Der Verf. stellt mit Benutzung der Benoistschen Härteskala Beobachtungen über das Durchdringungsvermögen von Röntgenstrahlen für Metalle an und glaubt, dass die Erscheinung, dass die Strahlen beim Durchdringen der meisten Metalle härter, beim Durchdringen der Metalle der Silbergruppe: Pd, Cd, Sn und Sb dagegen reicher werden, nicht durch die Annahme Röntgens erklärt werden könne. Er nimmt dafür an, dass „die Strahlung einer Röntgenröhre bei der Absorption eben durch den Einfluss des absorbierenden Atoms selbst allgemein derartig verändert wird, dass sie für jeden beliebigen Körper ein grösseres Durchdringungsvermögen erhält, bei den Atomen der Silbergruppe aber noch in besonderem Masse ein solches für Atome derselben Art“.

A. Becker.

1514. Krüger, F. — *„Über die Verwendung des Wehneltunterbrechers zur Messung von Dielektrizitätskonstanten nach der Nernstschen Methode.“* ZS. f. physikal. Chem., 51, p. 739—740, 1905.

Um den Wehneltunterbrecher auch zur Messung von Dielektrizitätskonstanten nach der Nernstschen Methode verwenden zu können, wurden Versuche angestellt, welche als besonders günstig eine Selbstinduktion von ca. 0,025 Henry in der primären, aus acht Lagen 0,5 mm dicken Drahtes auf einem 9,5 cm langen Eisendrahtbündel bestehenden Wickelung (Widerstand 3,8 Ω) erwiesen. Auf letztere ist von 0,1 mm dickem, gut übersponnenem Draht die sekundäre Spule gewickelt (Durchmesser 4,5 cm, Widerstand 780 Ω). In solcher Weise gebaute Transformatoren ergeben

ebenso wie der Nernstsche Saitenunterbrecher ein äusserst scharfes Minimum, haben diesem gegenüber aber den Vorteil eines ganz geräuschlosen und durchaus sicheren Ganges bei sehr hohem Tone.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

F. Warschauer.

1515. Streintz, Fr. — *„Über den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von Tantal.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 273—274, 1905.

Werner v. Bolton hat den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitvermögens von Tantal zwischen 0° und 100° zu 0,3 %, zwischen 0° und 350° zu 0,26 % ermittelt.

Es liegt nahe, diesen Temperaturkoeffizienten mit dem von einigen Metallen, die sich in der periodischen Reihe rechts — also mit höheren Verbindungsgewichten — anschliessen, zu vergleichen. Es sind dies Platin, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei und Wismut. Für diese Metalle fanden Dewar und Fleming, sowie Jäger und Diesselhorst Temperaturkoeffizienten zwischen 0° und 100°, die bei Platin mit dem kleinsten Wert von 0,37 bis 0,38 % beginnen und bei Wismut mit dem grössten Werte von 0,45 % endigen. Platin besitzt unter ihnen das kleinste Verbindungsgewicht, nämlich 195, Wismut das grösste, und zwar 208. Daraus folgt, dass mit „steigendem Atomgewichte auch die Temperaturkoeffizienten des Widerstandes ansteigen. Das Verbindungsgewicht des Tantal beträgt 183, der niedrige Temperaturkoeffizent von 0,3 % bestätigt somit die Regel.

F. Warschauer.

Stöchiometrie.

1516. Guye, Ph. A. — *„Nouvelles recherches sur le poids atomique de l'azote.“* Rev. gén. d. Sc., t. 16, p. 755—772, 1905.

Cet article est déjà paru ailleurs (Bull. Soc. Chim., t. XXXIII, p. I, à XLII, 1905); voir l'analyse de l'auteur (Phys.-chem. Centralbl., t. II, p. 550, 1905).

C. Marie.

1517. Guye, Ph. A. et **Pintza,** A. — *„Densités de l'anhydride carbonique, du gaz ammoniac et du protoxyde d'azote.“* C. R., t. 141, p. 51—53, 1905.

Les valeurs moyenne sont les suivantes:

Poids du litre normal (0°, 1 atm., h = 0, h = 45°).

CO_2	1,9768 g
NH_3	0,7708 g
N_2O	1,9774 g

De la comparaison entre N_2O et CO_2 en deduit pour N le poids atomique 14,007.

Le rapport entre N_2 et CO donne 14,006; ces résultats confirment la valeur 14,009 déduite du rapport des densités ($N_2 : O_2$).

C. Marie.

1518. Amberg, Richard. — *„Über chemische Eigenschaften und das Verbindungsgewicht des Palladiums.“* Liebigs Ann., Bd. 341, p. 235—308; sowie Dissertation, 74 p., Aachen, 1905.

Die sieben vorhandenen Bestimmungen des Atomgewichts von Pd weisen eine grösste Abweichung von 1,5 Einheiten auf. Als Mittelwert gilt bisher 106,5 für O = 16. Eine Kritik der einzelnen Bestimmungsmethoden ergibt die geringste Wahrscheinlichkeit für die beiden kleinsten

und den grössten Wert. Die extremsten Werte sind mit Hilfe elektrolytischer Abscheidung gewonnen, für welch letztere Verf. eine neue Methode ausarbeitet (s. ZS. f. Elektrochem., 10, 385—387, 1904, sowie d. Centralbl., 1904, No. 1055 und 1056). Es wird eine Anzahl von Palladaminderivaten mit organischen Basen von hohem Molekulargewicht dargestellt; gut kristallisierende Körper, die aber zur Elektrolyse unbrauchbar sind, weil sie sich schwer lösen, einen hohen elektrischen Widerstand verursachen und während des Stromdurchganges verharzen. Als bestbrauchbarer Körper erwies sich das schon mehrfach benutzte Palladosaminchlorid, $Pd(NH_3)_2Cl_2$. Die Reindarstellung dieses Salzes und der dazu, sowie zur Analyse verwandten Reagentien wird eingehend beschrieben (p. 257—268). Die Wägungen wurden auf einer guten Westphalschen Wage vorgenommen und auf das Vakuum reduziert. Eine Reihe von 12 Versuchen, denen Verf. am meisten Wert beilegt, war durch Fällung des Palladiums nach der oben erwähnten elektrolytischen Methode unter schneller Rotation der Anode erhalten (Kathode: Classensche Schale von 400 cm^3 Inhalt), nachdem eine Anzahl kleinerer Schwierigkeiten und Fehlerquellen, die erst nach Erscheinen der oben genannten Veröffentlichung auftauchten, beseitigt war. In dieser Versuchsreihe (Reihe 3, p. 304) wurden zwischen 0,6 und 4,6 g des Salzes zersetzt und ausgezeichnete Metallbeschläge erhalten. Aus dem Verhältnis Salz: Metall ergibt sich unter Berücksichtigung der Fehlerrechnung das Atomgewicht 106,688 ± 0,006, das aber mit Rücksicht auf die den Methoden innewohnenden Fehler unbekannten Ursprungs eine Abrundung auf 106.7 berechtigt erscheinen lässt.

Daneben wurden zwei Reihen Chlorbestimmungen ausgeführt, die eine vorhergehende Entfernung des Pd erfordern.

1. Pd wurde aus stark ammoniakalischen Lösungen elektrolytisch gefällt, Cl nach bekannten gewichtsanalytischen Methoden bestimmt. Mittelwert aus dem Verhältnis Salz : AgCl aus 5 Versuchen 106,59.
2. Pd wurde aus schwach ammoniakalischer Lösung durch Hydrazinsulfat entfernt, Chlor wie im ersten Fall bestimmt; aus sechs Versuchen folgt die Zahl 106,82, als Mittel aus den beiden Reihen die Zahl 106,67, doch besitzt sie der Art ihrer Ermittelung nach einen geringeren Grad von Wahrscheinlichkeit als die aus der Metallbestimmung gefolgerte.

Während das mit Hydrazinsulfat ausgefällte Metall sich für analytische Bestimmungen zwar noch gut verwenden liess, für den vorliegenden Zweck jedoch zu unregelmässig schwankende Zahlen lieferte, gab das elektrolytisch aus NH_3 gewonnene Palladium durchgehends einen beträchtlich höheren Wert für das Atomgewicht als die anderen hier angewandten Methoden. Damit stimmen die Ergebnisse von Keller und Smith überein.

Endlich wurden die bei der Elektrolyse mit rotierenden Elektroden beobachteten Erscheinungen mit Hilfe der Arbeiten über Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen von Nernst (ZS. f. phys. Chem., 47, 52—55) und Brunner (ebenda 47, 56—102), sowie über Konzentrationsänderungen durch Zentrifugalkraft von van Calcar und de Bruyn (Koninklijke Akad. van Wetensch., Amsterdam, 1904, p. 936—940) zu erklären versucht (p. 290—301), worüber schon in ZS. f. Elektrochem., 10, p. 853—855. 1904, berichtet ist.

Aachen, Techn. Hochschule. **Autoreferat.**

1519. Hess, A. — *„Methode zur Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 186—188, 1905.

Es wird ein Verfahren angegeben, das geeignet ist, bei genügender Berücksichtigung aller vorkommenden Schwierigkeiten in sehr genauer und ziemlich einfacher Weise die Volumenänderung eines Körpers beim Erhitzen kontinuierlich zu verfolgen. Die Konstruktion des Apparats beruht auf dem Archimedischen Prinzip, indem direkt der vom Volumen des zu untersuchenden Körpers abhängige Auftrieb desselben in einer geeigneten Badeflüssigkeit beobachtet wird. An einer empfindlichen Jollyschen Federwage hängt ein kleiner Becher durch Vermittelung von 2 Drahtpaaren, die zu gleicher Zeit Thermoelemente darstellen, von denen das eine die Temperatur des im Becher befindlichen Schmelzkörpers und das andere die Temperatur des Bades angibt, in welches der Becher hineingehängt wird. Badegefäss und Becher werden gemeinsam durch einen das Ganze umgebenden elektrischen Ofen erhitzt, und es wird dafür Sorge getragen, dass die Erwärmung der Jollyschen Feder dabei möglichst vermieden oder jedenfalls genau bestimmt wird. Die Beobachtung bezieht sich dann auf die Ablesung der mit den Thermoelementen verbundenen Galvanometer und der Stellung der Wage, woraus nach Kenntnis der Konstanten des Apparats die gesuchte Volumenänderung sich ergibt. Die Erwärmung muss dabei möglichst gleichmässig erfolgen, damit Strömungen im Bad vermieden werden. A. Becker.

1520. Krafft, F. und **Lehmann,** P. — *„Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung im Vakuum des Kathodenlichtes.“* Chem. Ber., 38, p. 242—253, 1905.

Bestimmt man im Vakuum des Kathodenlichtes den Siedepunkt einer Substanz, so ist derselbe um so höher, eine je höhere Säule von Dampf über der zu verdampfenden Substanz lagert.

Den eigentlichen Siedepunkt im Vakuum zeigt die Temperatur der bei der Destillation ruhig abfliessenden Dämpfe, sowie die Temperatur der im Vakuum siedenden Flüssigkeit an, wenn die Dämpfe sofort über der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf abgeleitet werden, so dass die über der Flüssigkeit lagernde Dampfsäule Null ist. Die Verff. bestimmten nun die Siedepunkte einer Reihe von Substanzen im Vakuum des Kathodenlichtes einmal unter derselben Höhe der Dampfsäule 195 cm, das andere Mal ohne eine über der Flüssigkeit ruhende Dampfschicht. Die Differenz der Siedepunkte erwies sich in den einzelnen Fällen proportional dem Molekulargewicht der untersuchten Substanz, auf Grund welcher Beobachtung die Verff. die Möglichkeit einer Molekulargewichtsbestimmung erörtern. Es ergibt sich das Molekulargewicht M der gewünschten Substanz aus

$$M = E \times C,$$

wo E die Temperaturdifferenz der extremen Siedepunkte der im Vakuum siedenden Substanz, und C eine an den Apparat geknüpfte durch einen Nullversuch mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht ermittelbare Konstante bedeutet. R. Kremann.

1521. Krafft, F. und **Bergfeld,** L. — *„Über tiefste Verdampfungstemperaturen von Metallen im Vakuum des Kathodenlichtes.“* Chem. Ber., 38, p. 254—262, 1905.

Die Verff. berichten über die tiefsten Temperaturen, bei denen ein merkliches Verdampfen von einigen Metallen im Vakuum des Kathodenlichtes zu beobachten war. Dies war bei Kadmium bei 156,5 °, bei Zink bei 184 °, bei Wismuth bei 208 °, bei Blei bei 335 °, bei Kalium bei 90 ° und bei Natrium bei 140 ° der Fall.

Bei Silber konnte erst bei 680°, bei Kupfer bei 960° und bei Gold bei 1070°, also seiner Schmelztemperatur, unter erwähnten Bedingungen ein merkliches Verdampfen beobachtet werden. R. Kremann.

1522. Krafft, F. — *„Der Siedepunkt im Vakuum, eine neue Konstante und deren Bedeutung."* Chem. Ber., 38, p. 262–266, 1905.

Der Verf. fasst seine experimentellen Ergebnisse (siehe vorige Ref.) dahin zusammen, dass das Temperaturintervall vom merklichen Verdampfen zum Sieden eines Metalles, beides im Vakuum des Kathodenlichtes, gleich ist dem Temperaturintervall, das zwischen dem Sieden in diesem Vakuum und dem Sieden unter gewöhnlichen Druck vorhanden ist. Diese Regelmässigkeit findet der Verf. bei vielen Metallen wieder. Unter der Annahme, dass der wesentliche Prozess beim Sieden im Vakuum in einer Überwindung der Schwere bestehe, zeigen nach Verf. diese Versuchsergebnisse, dass die untersuchten Elemente vom ersten Beginn ihrer Verflüchtigung an bis zur vollen Überwindung der Schwere einer ebenso grossen Wärmezufuhr bedürfen, wie sie dann weiter noch zur Überwindung des Luftdruckes erforderlich ist; mit anderen Worten, dass Schwere und Luftdruck an der Erdoberfläche äquivalent sein müssen. R. Kremann.

1523. van Laar, J. J. — *„Einiges über Gefrierpunktserniedrigung von Meerwasser in Bezug auf den Chlorgehalt."* Chem. Weekbl. (2), No. 33 (19. Aug. 1905), p. 533—538.

An der Hand der Jahn'schen Interpolationsformeln für die Ionenkonzentrationen in nicht sehr verdünnten Lösungen wurde theoretisch die empirisch gefundene Beziehung bestätigt, dass, wenn Meerwasser 1 mg Chlor auf 10 ccm enthält, der Gefrierpunkt sehr nahe — 0,01 C. ist.

Autoreferat.

1524. van Laar, J. J. — *„Über nichtverdünnte Lösungen."* Verh. Bat. Gen. Rotterdam, 1905 (Versl. Alg. Verg. 15. Oct. 1904, p. 8—22); Ibid. Chem. Weekbl. (2), No. 1 (7. Jan. 1905), p. 1—16.

Vortrag, am 15. Oktober 1904 in der allgemeinen Versammlung der „Bataafschen Genootschap" gehalten. Verschiedene gangbare unrichtige Vorstellungen auf dem Gebiete der kinetischen Theorie der verdünnten Lösungen wurden bestritten, und die Ausschweifungen der „verdünnten" Schule einer eingehenden, unsanften Kritik unterworfen, wobei der sogenannte osmotische Druck einige Haare lassen musste. Sodann wurde die Methode des thermodynamischen Potentials besprochen und gezeigt, wie diese allein imstande ist, viele Probleme bei beliebigen, nichtverdünnten Lösungen endgültig zu lösen.

Assoziation von Flüssigkeitsmolekülen, Schmelzkurven, beschränkte Mischbarkeit wurden als Beispiele einer näheren Betrachtung unterworfen.

Autoreferat.

1525. van Laar, J. J. — *„Greifbare und ungreifbare Begriffe."* Chem. Weekbl. (2), No. 9 (4. März 1905), p. 143—156.

Fortsetzung und Erweiterung des oben referierten Vortrags, speziell in begrifflicher Hinsicht. Auch wurde gezeigt, dass die Abweichungen in nichtverdünnten Lösungen von den sogenannten van't Hoff'schen Gesetzen in entgegengesetzte Richtung fallen wie die Abweichungen von den Gasgesetzen bei nichtidealen Gasen; schliesslich wurde (zum fünften Male) eine höchst einfache thermodynamische Herleitung von dem Werte des osmotischen Druckes in beliebig konzentrierten Lösungen nochmals wiederholt.

Autoreferat.

1526. van Laar, J. J. — *„Einige Bemerkungen über die letzten Aufsätze des Herrn Dr. Ph. Kohnstamm."* Versl. K. Akad. Wet. Amsterdam, 7. Juni 1905, p. 30—33; Proc. ibid., 21. Juni 1905, p. 49—51.

Ablehnung verschiedener Bemerkungen von Dr. Ph. Kohnstamm (Versl. K. Akad. Wet. Amsterdam, 11. Mai 1905, p. 781—811; Proc. ibid., 25. Mai 1905, p. 723—751) über meine beiden soeben referierten Aufsätze. Zum sechsten Male gibt Verf. seine einfache, genaue thermodynamische Herleitung des osmotischen Druckes wieder, im Gegensatz zu der weitschweifigen und überdies ungenauen Herleitung des Herrn Kohnstamm.

Autoreferat.

1527. Christomanos, A. C. — *„Über die Löslichkeit des Phosphors in Äther und Benzol."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 132—141, 1905.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde Phosphor mit bestimmten Mengen Lösungsmittel (Äther oder Benzol) in gut geschlossenen Gläschen (CO_2-Atmosphäre) in einen Thermostaten gestellt und oft geschüttelt. Zur Konzentrationsbestimmung wurde entweder der nicht gelöste Phosphor zurückgewogen, oder der beim Verdunsten des Lösungsmittels aus bestimmten Volumen der Lösung verbleibende Rückstand bestimmt, oder es wurde der Phosphor im bestimmten Volumen oxydiert*) und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen oder endlich wurde die Konzentration durch Gefrierpunktsbestimmungen ermittelt. Die sichersten Resultate gibt die Oxydationsmethode.

Temperatur	100 g Äther lösen g P	100 g Benzol lösen g P
0°	0,4335	1,513
5	0,62	1,99
10	0,85	2,4
15	0,9	2,7
20	1,04	3,21
25	1,39	3,7
30	1,75	4,6
35	2,0	5,17
40	—	5,75
50	—	6,8
60	—	7,9
70	—	8,9
81	—	10,03

Die Löslichkeitskurven sind im wesentlichen gerade Linien.

Es wurden auch die Dichten der gesättigten Lösungen sowie ihre Brechungsexponenten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Aus Äther kristallisiert der Phosphor in Oktaedern, aus Benzol in dicken Prismen oder Säulen.

Der Verf. beschreibt zum Schluss einige Erscheinungen beim Verdunsten der Lösungen.

Koppel.

*) In der Arbeit des Verf. über „quantitative Bestimmung des Phosphors in Lösungen" ist ein störender Druckfehler (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 41, p. 812), Von Zeile 21 an sind 2 Gleichungen zusammengezogen. Es muss heissen:

$$80\,HNO_3 + 8\,Cu \cdot OH \cdot PO_4 + 8\,Cu_3(OH)_3PO_4 = 15\,Cu(NO_3)_2 + 6\,H_3PO_4 + 12\,H_2O$$
$$2\,Cu_2(OH)PO_4 + 2\,CuHPO_3 = Cu_2 + 4\,CuHPO_4.$$

Chemische Mechanik.

1528. Steinmetz, Hermann. — *„Über Umwandlungsvorgänge polymorpher Substanzen.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 449—466, 1905.

Die Umwandlung einer Kristallmodifikation in eine andere erfolgt unter sprunghafter Änderung der vektoriellen wie skalaren Eigenschaften. Nur in dem speziellen, von Tammann entwickelten Falle, dass die Umwandlungskurve die „neutrale Volumens“- oder „Energiekurve“ schneidet, wird sich am Umwandlungspunkt keine plötzliche Volumensänderung bezw. Wärmetönung zeigen. Die Umwandlung zweier polysymmetrischer Scheinmodifikationen nach Groth wird sich dagegen immer ohne sprunghafte Änderung der skalaren Eigenschaften vollziehen, da sich hierbei nur der lamellare Aufbau, nicht die Struktur selbst verändert.

Zur näheren Charakteristik polymorpher und polysymmetrischer Substanzen wurde eine Reihe von Substanzen mit einem gut charakterisierten Umwandlungspunkt und polysynthetischer Zwillingsbildung dilatometrisch bei verschiedenen Drucken untersucht. Dabei ergab sich, dass alle derartigen Körper zu den echten polymorphen gehören, auch wenn die eine Modifikation die Symmetrie der anderen durch polysynthetische Zwillingsbildung fast vollständig erreicht. Die polysymmetrischen Substanzen scheinen dagegen keinen scharfen Umwandlungspunkt zu haben.

Die spezielleren Ergebnisse sind folgende:

Na-Mg-Uranylacetat $(C_2H_3O_2)_9(UO_2)_3Mg \cdot Na \cdot 9H_2O$ geht bei 27,5° und Atmosphärendruck ohne merkliche Volumensänderung aus dem monoklin pseudohexagonalen in den hexagonalen Zustand über. Unter 53 kg Druck erhöht sich der Umwandlungspunkt auf 30°, und es erfolgt die Umwandlung unter einer plötzlichen Volumvergrösserung von 0,2 %. Der Schnittpunkt der Umwandlungskurve mit der neutralen Volumenskurve liegt demnach bei oder nahe Atmosphärendruck. Der Ausdehnungskoeffizien der hexagonalen Substanz ist kleiner als der der monoklinen.

Eine Wärmetönung konnte bei der Umwandlung nicht beobachtet werden.

Isopropylaminplatinchlorid, $PtCl_4 \cdot 2(CH_3)_2 \cdot CH_2NH_2 \cdot HCl$, bildet unter 32° monokline, pseudorhombische Zwillingspakete, welche über diese Temperatur erwärmt in rhombische Kristalle mit einer Volumvergrösserung von ca. 0,04 % übergehen. Unter 53 kg Druck erhöht sich der Umwandlungspunkt um 0,5° und die Volumvergrösserung wird etwas geringer, demnach nähert sich mit steigendem Druck die Umwandlungskurve dem Schnittpunkt mit der neutralen Kurve. Ausdehnungskoeffizient und Wärmetönung verhalten sich wie beim Uransalz.

Natronkatapleït, ein Ca-Na-Zirkonsilikat, wandelt sich unter Atmosphärendruck bei ca. 35° aus komplizierten monoklinen, pseudohexagonalen Kristallen in hexagonale Substanz um. Die Volumveränderung kann höchstens 0,03 % betragen; der Schnittpunkt der Umwandlungs- und neutralen Kurve liegt also jedenfalls nahe bei Atmosphärendruck. Eine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten ist kaum bemerkbar.

Tridymit, SiO_2, erfährt bei ca. 115°, oft mit starken Überschreitungen, eine Umwandlung aus pseudohexagonalen Zwillingen in hexagonalen Tridymit. Dabei vergrössert sich sein Volum plötzlich um ca. 0,6 %. Der Ausdehnungskoeffizient wird kleiner.

Chromglaserit, $(CrO_4)_2K_3Na$ wandelt sich zwischen 150° und 175° ganz allmählich aus komplizierten, optisch zweiachsigen Zwillingen in ein-

achsig hexagonale Substanz um. Die hierbei grösstmögliche Volumveränderung ist 0,006 %. Nach der Umwandlung bleiben die Kristalle einachsig. Eine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten findet nicht statt. Demnach liegt hier Polysymmetrie, nicht Polymorphie vor. Nur qualitativ wurden untersucht:

Calciumchloraluminat, $AlO_3Ca(CaCl)3H_2O + 2H_2O$ geht bei 35,8 unter Atmosphärendruck aus monoklinen, pseudohexagonalen Zwillingen in hexagonale Kristalle über, wobei eine Volumkontraktion stattfindet.

Leadhillit, ein basisches Bleisulfatkarbonat, zeigte am Umwandlungspunkt bei 115 starke Volumvergrösserung. Ebenso Hexachloraethan bei 45° und 71°, und Tetrabromkohlenstoff bei 46°.

Bei den zwei letztgenannten Substanzen ist die kubische Modifikation die spezifisch leichteste.

Der Apparat, welcher den Druck im Dilatometer durch Aussendruck kompensierte, ist ausführlich beschrieben. Autoreferat.

1529. Hollmann, R. — *„Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 40, p. 561—578, 1902.

Siehe folgendes Referat.

1530. Hollmann, R. — *„Über die Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle II.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 567—594, 1905.

Mit „Spaltung“ wird der früher „teilweise Schmelzung“ genannte Vorgang bezeichnet, welcher im Zerfall eines kristallisierten Hydrats in ein wasserärmeres Hydrat (bezw. Anhydrid) und gesättigte Lösung besteht. Die Abhängigkeit der Spaltungstemperatur wasserhaltiger Mischkristalle von dem Verhältnis der Salzkomponenten wird mit Hilfe der Gibbsschen Funktion ζ graphisch abgeleitet, und die Konzentrationsverhältnisse der Phasen sowie die Massenverteilung der Komponenten unter dieselben während der Spaltung besprochen.

Die aufgestellten 15 Spaltungstypen zerfallen in vier Gruppen, die folgendermassen charakterisiert sind:

I. Gruppe (3 Typen). Beide Komponenten bilden die nämlichen Hydrate; bei geeigneter Wahl der Kristallisationstemperatur können daher lückenlose Mischungsreihen des einen bezw. des andern Hydrats dargestellt werden.

II. Gruppe (4 Typen). Beide Komponenten bilden zwei gleichwertige Hydrate, die sich bei entsprechenden Temperaturen lückenlos mischen; bei einer Komponente tritt ausserdem ein intermediäres Hydrat auf. Mischkristalle dieses Hydrats sind nur in beschränktem Masse möglich.

III. Gruppe (4 Typen). Die Komponenten besitzen nur ein gemeinsames Hydrat, welches vollkommene Mischbarkeit zeigt; die andern vorkommenden Hydrate sind ungleichwertig.

IV. Gruppe (4 Typen). Sämtliche stabilen Hydrate der Komponenten sind einander ungleichwertig; lückenlose Mischbarkeit ist daher bei keiner Temperatur möglich.

Die Typen 12—14 der IV. Gruppe lassen die Möglichkeit des Auftretens von vier Arten von Mischkristallen bei derselben Temperatur voraussehen. Autoreferat.

1531. van Laar, J. J. — *„Einiges über das thermodynamische Potential und seine Anwendungen auf chemische Gleichgewichtsprobleme. Sechs*

Aufsätze." Chem. Weekbl. (2), 1905, I, No. 19 (13. Mai), p. 283—289: II, No. 24 (17. Juni), p. 369—376; III, No. 25 (24. Juni), p. 381—389: IV, No. 28 (15. Juli), p. 427—440 (Errata in No. 32 [12. August]. p. 520); V, No. 36 (9. Sept.), p. 571—584; VI, No. 41 (14. Oktober). p. 653—671.

Von der Redaktion des Chem. Weekbl. ersucht, aus Anlass meiner Aufsätze über osmotischen Druck und thermodynamisches Potential (siehe Ref. 1524 u. 1525) eine einfache Darstellung zu geben von der Theorie des thermodynamischen Potentials und von einigen seiner am meisten vorkommenden Anwendungen, bin ich in den genannten sechs Aufsätzen diesem Antrage nachgekommen.

In I entwickelte ich die Theorie des thermodynamischen Potentials bis zur Aufstellung der fundamentalen Gleichgewichtsbedingung $\Sigma(\mu_1 dn_1) = 0$; in II und III folgen einige qualitative Anwendungen, meist in bezug auf die Phasenanzahl und die Phasenregel, und auf die Anzahl der unabhängigen Gleichgewichtsbedingungen; in IV folgt sodann die Anwendung der Theorie auf die Reaktionen in Gemischen von idealen Gasen, und die Herleitung der allgemeinen Formeln für die Verschiebung des Gleichgewichts mit T und p; in V wird der Ausdruck für das molekulare Potential der Komponente von „idealen" binären Flüssigkeitsgemischen hergeleitet, und als Anwendung die Schmelz- und Löslichkeitskurve eingehend besprochen, letztere auch für Elektrolyte; alsdann kamen in VI die Dampfdruckkurven an die Reihe und zum Schluss die elektromotorischen Gleichgewichte, wie Potentialdifferenz bei der Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei verschiedene Lösungsmittel, die Elektrodenpotentiale und die Helmholtz'sche Gleichung, welche schliesslich an einigen galvanischen Ketten geprüft wurde.

Autoreferat.

1532. van Laar, J. J. — „*Über die Gibbs'sche Phasenregel.*" ZS. „de Beweging", Maiheft, 1905, p. 207—232.

Gemeinverständliche Darstellung der Phasengleichgewichte und der Phasenregel, wobei auch die sogenannte Komponentenfrage, die optischen Antipoden und die Suspensionen betrachtet wurden.

Autoreferat.

1533. van Laar, J. J. — „*Über einige merkwürdige Erscheinungen, welche auftreten können bei der beschränkten Mischbarkeit von zwei Flüssigkeiten, von welchen die eine anomal ist, speziell Wasser.*" Versl. K. Akad. Wet. Amsterdam, 8. Febr. 1905, p. 573—588; Proc. ibid., 23. Febr. 1905, p. 512—531. Auch Arch. Teyler (2), IX, 3. Partie, p. 1—58 (April 1905).

In der starken Veränderung, welche das Molekularvolum eines anomalen Komponenten, z. B. Wasser, erleidet, wenn die Temperatur sich von der gewöhnlichen bis auf ungefähr 200° C. erhöht (infolge der allmählichen Dissoziation der Doppelmoleküle $[H_2O]_2$ in einfache Moleküle H_2O mit Temperaturzunahme), wird die Erklärung gesucht von der bekannten Tatsache, dass gerade die binären Gemische, welche Wasser oder einen Alkohol als Komponente besitzen, so oft eine sogenannte untere kritische Mischungstemperatur aufweisen (z. B. C_2H_6 + Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohol, von Kuenen, und Triäthylamin + H_2O, von Guthrie und Rothmund untersucht). Auch spielt hier der starke Unterschied zwischen dem kritischen Druck des Wassers (ca. 200 Atm.) und den kritischen Drucken der meisten normalen Körper (30—50 Atm.) eine bedeutende Rolle.

In der Abhandlung in dem Arch. Teyler sind die verschiedenen Rechnungen und Herleitungen ausführlicher angegeben. Autoreferat.

1534. van Laar, J. J. — *„Über die verschiedenen Gestalten und Übergänge der Sättigungskurven bei partieller Mischbarkeit von zwei Flüssigkeiten.“* Versl. K. Akad. Wet. Amsterdam, 5. April 1905, p. 660—672: Proc. ibid., 25. Mai 1905, p. 636—646.

Fortsetzung des im vorhergehenden Referat besprochenen Gegenstandes. Die Raumdarstellungen (p,T,x), die p,x-, die T,x- und die p,T-Durchschnitte wurden in den drei Hauptfällen, welche hier auftreten können, ausführlich erörtert und in Zeichnung gebracht, sowie auch die v,x-Projektionen der korrespondierenden, hintereinanderfolgenden Falten auf der ψ-Fläche, wenn die Temperatur variiert.

Auch wird das sogenannte „Hinaustreten“ des Maximums in den Dampfdruckkurven für Phenol + H_2O [von Schreinemakers untersucht] erklärt und in Verbindung gebracht mit meinen früheren Darstellungen in bezug auf die Schmelzkurven bei Mischkristallen. (Vgl. Physik. Centralbl., I, No. 97 u. 534.)

Schliesslich vereinigt eine Tabelle die bis jetzt am besten bekannten Beispiele, wo bei den drei behandelten Haupttypen ein Dreiphasengleichgewicht auftritt. Autoreferat.

1535. Rohland, P. — *„Über Hydratations- und Erhärtungsvorgänge. Erwiderung an Herrn E. Jordis.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 129 bis 130, 1905.

1536. Jordis, E. — *„Über Hydratations- und Erhärtungsvorgänge. Herrn P. Rohland zur Antwort.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 223—224, 1905.

1537. Rohland, P. — *„Über Hydratations- und Erhärtungsvorgänge. Erwiderung an Herrn E. Jordis.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 338 bis 339, 1905.

Polemik über die Theorie der Erhärtung des Portlandzementes, ein Vorgang, bei welchem Rohland zwei, Jordis vier Phasen unterscheidet, und den ersterer mit dem Härten von Stahl in Parallele setzt, während Jordis diese Analogie leugnet. E. Abel.

Thermochemie.

1538. v. Wesendonk, K. — *„Über freie Energie.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 545—548, 1905.

Zur Bestimmung der Entropie und entsprechender thermodynamischer Grössen bedarf man der Kenntnis direkt umkehrbarer Vorgänge, die z. B. bei chemischen Prozessen durchaus nicht immer genügend bekannt sind. Herr C. Neumann denkt sich nun bei seinen bemerkenswerten Betrachtungen (Leipzig, Ber., 1891, p. 143 u. f.) Kräfte eingeführt, welche auf die Stoffteilchen einwirkend, deren Bestreben nach Veränderung das Gleichgewicht halten. Eine kontinuierliche Reihe solcher Ruhezustände ergibt dann eine Arbeit gegen diese Neumannsche Kräfte, welche als äussere (frei verwandelbare) Arbeit zu rechnen ist. Auf diese Weise lassen sich die Bedingungen für das natürliche Gleichgewicht finden ohne Verwendung des Prinzipes der Entropievermehrung. Verf. hat vor kurzem geglaubt, dartun zu sollen,

wie auch die berühmten Gibbsschen Gleichungen für das chemische Gleichgewicht auf dem von Herrn Neumann angegebenen Wege zu erhalten sind (Physik. ZS., Bd. 5, p. 521—525, 1904). In der vorliegenden kleinen Arbeit weist nun Verf. (veranlasst durch bekannte Betrachtungen von Herrn Richards) auf die Nützlichkeit der Neumannschen Darlegungen für die Erörterung der Lehre von der freien Energie hin. Die elementare Änderung dieser (die Temperatur als konstant angesehen) ergibt sich ganz allgemein als gleich der gesamten äusseren elementaren Arbeit, die hier gegen äussere Kräfte wie gegen die fingierten Neumannschen Kräfte von dem betrachteten materiellen Systeme geleistet zu denken ist. Nur muss man durch solche Kräfte nicht nur dem Bestreben zu chemischer Veränderung, sondern auch der Tendenz zu Vorgängen wie Diffusion, Verdampfen usw. das Gleichgewicht gehalten denken. Alle vorkommenden Prozesse müssen eben zu einer Folge von Ruhezuständen gemacht werden, dann bedarf die Lehre von der freien Energie keiner Ergänzung. Aber nur falls äussere Kräfte nicht vorhanden und keine sog. Molekulararbeit (wie bei der Diffusion, dem Verdampfen usw.) geleistet wird, stellt das Differential der freien Energie die elementare chemische Arbeit dar. Die Ableitungen der freien Energie liefern dann die Antriebe zur chemischen Veränderung (chemische Kräfte, wie sie in die Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeit eingehen), ob aber diese schlechthin als chemische Affinität oder Anziehung usw. zu bezeichnen sind, erscheint doch noch fraglich. Sie können ja das mehr oder minder verwickelte Ergebnis eines Zusammen- und Entgegenwirkens verschiedener einfacher Kräfte sein. Auf die Wichtigkeit eventueller direkter Umwandlung chemischer Energie in Nutzarbeit wird schliesslich noch hingewiesen.

Autoreferat.

1539. Girau, H. — „*Sur la combustion du soufre dans la bombe calorimétrique.*" C. R., t. 140, p. 1704—1706, 1905.

L'auteur montre les erreurs que peut causer une trace d'hydrogène dans les déterminations effectuées avec la bombe calorimétrique; il donne en outre la chaleur de formation et de dissolution de l'anhydride persulfurique S_2O_7.

S_2O_7 sol. + aq. = S_2O_7 dissous . . . + 56,71 cal.
2 SO_3 sol. + O = S_2O_7 sol. . . . . . . — 9,71 cal.

C. Marie.

1540. Bairstow, L. and **Alexander**, A. D. — „*Explosions of Mixtures of Coal-Gas and Air in a Closed Vessel.*" Proc. Roy. Soc., 76 A, p. 340 to 349, 1905. (Abstract.)

These experiments were made with the apparatus of McDiarmid and Mann. The explosion cylinder was 18 inches long and 10 inches in diameter; by varying the firing arrangements the mixture could be ignited at different points. The records were taken with an ordinary indicator, the constant of the spring being usually 150 lbs. per square inch per inch and the recording drum allowed of 42,5 inches of diagram per second being given.

The authors thus summarise their results. Mixtures of coal-gas and air-are not inflammable until the volume of coal-gas is greater than one-seventeeth of the combined volumes. Only a small fraction then burns, the amount rapidly increasing with increased richness of the mixture until the coal-gas is one twelfth of the total volume. The least inflammable of the constituents then burns, combustion being complete as long as air is in

excess. The hypothesis of a specific heat increasing with temperature is not supported by direct experiment — a proof would require the measurement of temperature. The partial dissociation of steam and carbon dioxide below 1400° C. is taken by the authors as the explanation of the difference between the pressures calculated for explosions in a closed vessel and those obtained. F. S. Spiers.

Elektrochemie.

1541. v. Lepel, F. — *„Zur Oxydation des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens."* Chem. Ber., 38, p. 2529—2533, 1905.

Im Anschluss an seine frühere Mitteilung (cf. Ref. No. 41, Bd. II), in der der Verf. auf die Zweckmässigkeit der Rotation der Anode hingewiesen hatte, beschreibt er zunächst die Apparate, die er zu seinen Versuchen verwendet hatte.

Die Elektroden (oxydierte Cu-Drähte als Anode, Braunstein oder Kohlestückchen als Kathode) rotieren, indem sie an Rädchen mit Vertikalachse angebracht sind, die ihrerseits durch vertikal stehende grössere Rädchen in Antrieb gesetzt werden.

Als besonderer Vorteil hat sich Geräumigkeit der Öfen erwiesen. Trotz Kühlung geben enge Röhren nur geringe Ausbeuten.

In Übereinstimmung mit Stavenhagen (cf. Ref. No. 925, Bd. II) beobachtete der Verf., dass es ein für die Ausbeute günstiges Maximum der Geschwindigkeit des Luftstromes gibt, das nicht überschritten werden darf. Die Luft darf nicht allzulange in Berührung mit der Flamme sein, weshalb alle Wirbelbewegungen der Luft zu vermeiden sind. Ihr Weg führt unmittelbar aus dem Ofen in den Absorptionsraum, der aus zwei Teilen besteht. Im ersteren vermischt sich Wasserdampf mit dem zu Stickstoffdioxyd schon teilweise umgewandelten Stickoxyd, während im zweiten Teile die Abgase des ersteren durch entgegensinkendes, fein zerstäubtes, warmes Wasser aufgenommen werden.

Der Verf. teilt nun im folgenden Versuche mit, welche die Frage beantworten sollten, welche Metallsalze auf die Kathode gestäubt, die Ausbeute am vorteilhaftesten beeinflussen.

Es ergab sich, dass die Anwendung einer schwefelsauren Lösung von Cd-, Cu-, Co-Sulfat bessere Ausbeuten gibt, als eine solche von $CuSO_4$ allein. Im Laufe der Arbeiten traten jedoch Forderungen der Luft- und Wasserdampfzuführung in den Vordergrund. Die diesbezüglichen Resultate sind in Tabellen niedergelegt, die auch über den Einfluss von Vorwärmung der Luft und Abänderung der Ofenform Aufschluss geben.

R. Kremann.

1542. Liebenow, C. — *„Zur Frage der Dissoziation der Elektrolyte."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 301—306, 1905.

F. Kohlrausch hat für die Leitfähigkeit der sogenannten starken Elektrolyte eine empirische Formel gegeben, welche dieselbe bis zu Konzentrationen von etwa ein oder zwei Zehntel normal ganz vorzüglich darzustellen gestattet. Dieselbe lautet:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^p} = B\,m^{1/2} \qquad (1)$$

Hierin ist m die Gesamtmenge des Salzes in Gramm-Äquivalenten, welches in 1 l gelöst ist, während α das Verhältnis des Äquivalent-Leitvermögens $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ bedeutet, wenn man mit λ dasjenige der Lösung, mit λ_∞ dasjenige für unendliche Verdünnung bezeichnet; B und p sind Konstante.

Verf. setzt das Volumen einer Lösung, welches 1 g/Äquivalent Salz gelöst enthält = v; dann ist

$$v = \frac{1}{m},$$

Man kann also schreiben:

$$\frac{\alpha^p}{(1-\alpha)\sqrt{v}} = \frac{1}{B} \qquad (2)$$

Nimmt man ferner an, dass wenigstens bis zu gewissen Konzentrationen die Leitfähigkeit der Ionenkonzentration proportional sei und setzt diese gleich C_i, die Konzentration der undissoziierten Moleküle gleich C_μ, so ist

$$\frac{\alpha}{v} = \frac{C}{i} \text{ und } \frac{1-\alpha}{v} = C_\mu \qquad (2a)$$

Somit wird Gleichung 2:

$$\frac{C_i^{3/2}}{C_\mu}\alpha^q = K \qquad (3)$$

resp.

$$\frac{C_i^3}{C_\mu^2}\alpha^{2q} = K' \qquad (3a)$$

Hierin ist $p - \frac{2}{3} = q$ gesetzt. Für grosse Verdünnung wird $\alpha = 1$, so dass unter dieser Bedingung Gleichung 3 und 3a in

$$\frac{C_i^{3/2}}{C_\mu} = K \qquad (4)$$

resp.

$$\frac{C_i^3}{C_\mu^2} = K' \qquad (4a)$$

übergehen.

Die Gleichung von Kohlrausch geht also für grosse Verdünnung in die van't Hoffsche Gleichung über, der somit Kohlrausch für stärkere Konzentrationen einen Korrektionsfaktor α^q hinzugefügt hat. Der Korrektionsfaktor α^q scheint zunächst keine einfachen Beziehungen zur Konzentration zu besitzen. Es wird nun eine Gleichung

$$\frac{C_i^{2-r}}{C_\mu} - e^{-k\int_{C_{oi}}^{C_i}\frac{d\,C_\mu}{C_i}} = K$$

abgeleitet und gezeigt, dass, wenn man hierin $r = \frac{1}{2}$ setzt, diese Gleichung die Beobachtungen genau so gut wiedergibt wie die Gleichung (1).

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden mit wässerigen Lösungen von Kaliumchlorid ausgeführt. **F. Warschauer.**

1543. Grassi, Ugo. — „*Le emanazioni del radio aumentano la conduttività dell' acqua.*" (Über die Vermehrung der Leitfähigkeit des Wassers durch Radiumemanation.) Accad. dei Lincei Rend. [5], **14**, II. p. 281—284, 1905.

Verf. hat die Vermehrung der Leitfähigkeit des reinen Wassers durch radioaktive Strahlung, die zuerst Frau Curie (Thèse 1904) konstatiert hat, in der Weise untersucht, dass er durch Radiumbromid geleiteten Wasserstoff in reines Wasser leitete.

Während reiner Wasserstoff eine Verminderung der Leitfähigkeit von $3{,}493 \cdot 10^{-7}$ auf $1{,}016 \cdot 10^{-7}$ bei $22{,}93^{0}$ bewirkte, stieg die Leitfähigkeit unter dem Einfluss der Emanation wie folgt:

Zeit	0 Min.	30	60	65	70	75	
Leitfähigkeit	1,016	1,130,	1,359	1,495	1,846	1,982	10^{-7} Ohm

Zeit	95	110	140	170	235	365	500	900	
Leitfähigkeit	2,110	2,223	2,287	2,407	2,601	2,755	2,775	3,056	10^{-7} Ohm.

Um eventuell mitgerissenes Bromid sicher zu entfernen, wurde der Wasserstoff noch durch $AgNO_3$Lösung geleitet und dann getrocknet, es wurde jedoch stets ein Ansteigen der Leitfähigkeit beobachtet.

H. Grossmann.

1544. Sirk, H. — *„Über die Beschleunigung der Chlorentwickelung aus Kaliumchlorat und Salzsäure durch Gegenwart von Platin. Ein Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Chloratbildung.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 261—263, 1905.

Die Reaktion

$$ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl' \rightleftarrows ClO' + 2HOCl$$

wird im Sinne ihres Verlaufes von links nach rechts durch Platin beschleunigt: aus theoretischen Gründen muss daher auch die Gegenreaktion durch Gegenwart von Platin eine Beschleunigung erfahren. Es zeigte sich, dass Platinmohr in bezug auf die Geschwindigkeit der Chlorentwickelung aus Chlorat und Salzsäure wirksamer ist als Platin, platinierter Platindraht wirksamer als Platinmohr. Beim Schütteln ist der beschleunigende Einfluss ausserordentlich viel grösser als beim Stehen. Die Geschwindigkeit kann auf diese Weise durch Zusatz von etwa 0,006 g Platinmohr leicht versechsfacht werden. Da bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen Chlorat auf dem Umwege über Hypochlorit entsteht, so schreibt Verf. der beschleunigenden Wirkung der Platinelektroden eine bedeutende Rolle für die elektrolytische Chloratbildung zu; die der auffallend grossen Geschwindigkeit der Chloratbildung Rechnung tragende Gleichung Foersters und Müllers:

$$6ClO' + 3H_2O + 6\oplus \rightarrow 2ClO_3' + 4Cl' + 6H^{\cdot} + 3O$$

erübrige sich demzufolge. Dieser Auschauung widersprechen

1545. Foerster, F. und **Müller,** E. — *„Über elektrolytische Chloratbildung. Bemerkungen zu einer Mitteilung des Herrn H. Sirk.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 502—503, 1905.

Verff. weisen darauf hin, dass sie bereits vor drei Jahren (ZS. f. Elektrochem., Bd. 8, 521) den katalytischen Einfluss von Platin auf die Chloratbildung aus Hypochlorit und unterchloriger Säure experimentell festgestellt haben, dass sie aber gleichzeitig nachweisen konnten, dass bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen Sauerstoffentwickelung und Chloratbildung nur zum allergeringsten Teil auf der katalytischen Wirkung von Platinschwarz berühren. Die von den Verff. aufgestellte Gleichung für die anodische Chloratbildung, die als beste Darstellung erheblichen experimentellen Materiales erachtet werden könne, bleibe also in ihrer Gültigkeit aufrecht.

E. Abel.

1546. Coffetti, G. und **Foerster,** F. — *„Über die zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus ihren Sulfatlösungen erforderlichen Kathodenpotentiale.“* Chem. Ber., 38, p. 2934—2944, 1905.

Während die Potentiale der meisten Metalle gegen die Lösung ihrer Salze als einwandsfrei ermittelt gelten darf, schwanken die Potentiale von

Ni, Fe und Co sehr. Die Verff. zeigen nun, dass die früher angenommenen Potentialwerte der Eisenmetalle gar nicht dem Vorgange Metall ⟶ Metallion entsprechen, vor allem, da sie nicht im Sinne der Nernstschen Formel:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

von der Konzentration der Lösung abhängen. Die Verff. massen die Potentiale genannter drei Metalle sowie vergleichsweise die von Zn, Cd und Cu, bei verschiedenen Stromdichten. Die Messungen deuten darauf hin, dass die zur elektrolytischen Abscheidung der Eisenmetalle erforderlichen Potentiale zwischen denjenigen liegen, welche zur Abscheidung von Kadmium und Zink erforderlich sind.

Dadurch und angesichts der hohen Überspannung des Wasserstoffs an Kadmium und Zink wird es z. B. verständlich, dass die Eisenmetalle schon aus schwach saurer Lösung mit verminderter Stromausbeute und daher nicht quantitativ abgeschieden werden, während Kadmium auch aus 2-normaler Lösung noch quantitativ, Zink aus so saurer Lösung wenigstens mit guter Stromausbeute abgeschieden wird, was sich unter Zugrundelegung der älteren Potentialbestimmungen

$$(Fe \,/\, {}^1/_1 \, n \, FeSO_4 \;\; E_h = +\,0{,}37 \text{ Volt}, \; Ni \,/\, {}^1/_1 \, n \, NiSO_4$$
$$\text{und } Co \,/\, {}^1/_1 \, n \, CoSO_4 \;\; E_h = +\,0{,}26 \text{ Volt})$$

nicht erklären lässt. R. Kremann.

Photochemie einschl. Photographie.

1547. Fischer, F. und **Braehmer,** F. — *„Über die Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht."* Chem. Ber., 38, p. 2633—2639, 1905.

Versuche von Warburg und Regener hatten es als wahrscheinlich erscheinen lassen, dass neben der ozonisierenden Kraft des ultravioletten Lichtes eine desozonisierende Kraft wirksam ist. Die Verff. stellten es sich zur Aufgabe, die günstigsten Bildungsverhältnisse von Ozon durch die ultraviolette Strahlung einer Quecksilberbogenlampe zu untersuchen. Kühlung des der ultravioletten Strahlung ausgesetzten Sauerstoffs, die einerseits durch Herabsetzung der Temperatur, andererseits durch Erhöhung der Zirkulationsgeschwindigkeit des Kühlwassers, bewirkt wurde, steigern die Ozonausbeute beträchtlich.

Durch Steigerung der Lichtstärke wird die Ozonbildung bis zu einem Maximum begünstigt, über das hinaus weitere Steigerung der Lichtintensität Abnahme der Ozonausbeute verursacht, welch letzteren Umstand die Verf. der mit Lichtstärkesteigerung Hand in Hand gehenden Temperaturerhöhung zuschreiben. Steigert man die Geschwindigkeit des zu durchstrahlenden Sauerstoffs, steigt die absolute Ozonmenge in gleichem Masse, während der Prozentgehalt leicht erklärlicherweise etwas abnimmt.

Über den Einfluss der Reinheit des Sauerstoffes können bisher die Verf. keine eindeutigen Angaben machen.

Sie hoffen in Fortsetzung ihrer Versuche die Ozonausbeute noch beträchtlich steigern zu können. R. Kremann.

1548. Guinchant, J. — *„Les phénomènes de luminescence et leurs causes."* Rev. gén. d. Sc., t. 16, p. 683—693, 1905.

Dans cet article général on trouvera exposés les principaux phénomènes connus concernant la luminescence et classés de la manière suivante:

I. Phénomènes de luminescence réversibles:

1. La Photoluminescence produite par une excitation lumineuse c'est le cas de la fluoresceine, du sulfure de calcium.
2. L'Électroluminescence, produite par le passage d'un courant continu ou alternatif à travers les gaz, par exemple dans des tubes contenant un gaz sous pression réduite.
3. La Cathodoluminescence, observée d'abord par Crookes et due au bombardement par les corpuscules chargées négativement lancées par la cathode.
4. La luminescence due aux rayons canaux et au choc des particules attirées par la cathode.
5. La luminescence par les rayons Röntgen.
6. La Radioluminescence produite par les corps radioactifs sur un grand nombre de corps qui possèdent déjà les autres variétés de luminescence.
7. La luminescence des corps solides par les rayons de décharge au voisinage d'une étincelle électrique.

II. Phénomènes de luminescence irréversible:

1. La Chimie-luminescence on dégagement la lumière dans les réactions chimiques.
2. La luminescence auteur des électrodes pendant l'électrolyse d'une dissolution.
3. La Triboluminescence produite par une action mécanique sur un grand nombre de corps cristallisés.
4. La Cristalloluminescence, observée pendant le refroidissement de quelques solutions saturées.
5. La luminescence par précipitation obtenue en précipitant un sel par un réactif approprie.
6. La Lysiluminescence qui ne se produit qu'en dissolvant dans l'eau les chlorures alcalins colorés par les rayons cathodiques.
7. La Thermoluminescence, émission subite de lumière quand on élève rapidement la température de certains corps solides.
8. La Cryoluminescence, phénomène analogue au précident observé par Dewar en refroidissant quelques corps dans l'air et surtout dans l'hydrogène liquide.

A ces phénomènes on peut encore ajoutés la Bioluminescence des êtres vivants, due vraisembablement à une réaction chimique.

Cet article très complet est accompagné d'une bibliographie considérable. C. Marie.

1549. Stark, J. — *„Über zwei Linienspektra des Quecksilbers."* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 490—515, 1905.

In einer früheren Abhandlung: „Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra" (Ann. d. Phys., Bd. 14, p. 506—538, 1904) hat Verf. die Hypothese eingehend erläutert und durch Versuche gestützt, dass das Linienspektrum eines Elements seinen positiven Atomionen zuzuschreiben ist, welche bei der Ionisation der neutralen Atome, d. h. bei der Abtrennung eines negativen Elektrons durch den Stoss der negativen Elektronen erschüttert worden sind, und infolgedessen elektromagnetische Strahlungsenergie aussenden. Vorliegende Untersuchung ist eine spezialisierte Fortsetzung der erwähnten. Es werden bei gut definierten elektrischen Bedingungen die Spektren des Quecksilber-Bogenlichtes und des Glimmlichtes

photographisch aufgenommen; die gewonnenen Resultate werden an Hand der oben angedeuteten „Arbeitshypothese" diskutiert.

Aus den sehr interessanten Ausführungen des Verfs., die sich in Kürze nicht wiedergeben lassen, seien nur die folgenden Punkte hervorgehoben:

Nur das erste Linienspektrum fand sich in den Strompartien, in welchen die Geschwindigkeit der meisten Elektronionen 8 Volt nicht übersteigt (z. B. Anode sowie Kathode des Lichtbogens, positive Lichtsäule des Glimmstromes); die Struktur des Spektrums ist unabhängig von der Temperatur; variabel mit dieser ist dagegen die relative Intensität. Das zweite Linienspektrum trat nur bei einer weit höheren Geschwindigkeit der ionisierenden Elektronionen auf (z. B. an der negativen Schicht des Glimmstromes). Da die höhere Geschwindigkeit die Abtrennung zweier oder mehrerer Elektronen vom neutralen Atom zur Folge haben mag, während bei 8 Volt Geschwindigkeit nur eines abgetrennt wird, so ist das erste Linienspektrum den einwertigen, das zweite den mehrwertigen positiven Atomionen als Trägern zuzuschreiben. Ein Bandenspektrum entsteht nach der Hypothese des Verfs. bei der Wiedervereinigung von positiven Atomionen mit negativen Elektronionen; dass ein solches neben den Linienspektren beobachtet wurde, ist daher nicht befremdlich.

Rudolf Schmidt.

1550. Lambert, P. — *„Sur le spectre d'absorption des sels manganeux."* C. R., t. 141, p. 357—358, 1905.

Description et dessin du spectre d'absorption fourni par une solution pure de chlorure de manganèse. C. Marie.

Chemie.

1551. Jordis, Eduard. — *„Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 200—208, 1905.

Für die Untersuchung von Silikaten ist die Frage nach der Darstellbarkeit reiner, definierter Kieselsäure von Wichtigkeit.

1. Kieselsäuresol. Es ist nicht möglich — wie bereits frühere Untersuchungen ergeben haben — reine Kieselsäure im Solzustand darzustellen, da dieser an gewisse Mindestmengen von Säuren oder Alkalien gebunden ist. Deswegen muss jedes Sol vor Verwendung quantitativ analysiert werden, damit die Versuche reproduzierbar seien.
2. Feste Kieselsäure ist die einzige Form, die von Fremdstoffen ganz befreit werden kann. Durch Auswaschen der aus reinem Alkalisilikat mit HCl gefällten SiO_2 allein ist das jedoch nicht möglich, vielmehr muss das Präparat mehrfach getrocknet und wieder ausgekocht werden. Die genaue Vorschrift siehe im Original.
3. Kieselsäuregel enthält stets Verunreinigungen, die in der Kälte nicht nachweisbar sind, beim Kochen mit Wasser jedoch herausgelöst werden, wobei gleichzeitig Kieselsäure in Lösung geht.

Koppel.

1552. Recoura, A. — *„Sur le sulfate ferrique hydraté. Transformations moléculaires."* C. R., t. 141, p. 108—110, 1905.

Description de deux sulfates ayant même composition Fe_2O_3. 3 SO_3. 9 H_2O, l'un jaune instable, l'autre blanc stable et constituant deux formes isomériques du sulfate ferrique hydraté. C. Marie.

1553. Ruff, O. und **Geisel,** E. — *„Das Sulfammonium und seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff."* Chem. Ber., 38, p. 2659—2667, 1905.

Beim Auflösen von Schwefel in verflüssigtem Ammoniak und der Bildung des sogenannten Sulfammoniums vollzieht sich eine umkehrbare Reaktion nach dem Schema:

$$10\,S + 4\,NH_3 \rightleftarrows 6\,SH_2 + N_4S_4.$$

Die in der Literatur angegebene purpurblaue Farbe der Sulfammoniumlösung nach Versuchen der Verff., ist wahrscheinlich auf eine kolloidale Lösung von elementarem Schwefel zurückzuführen, deren Existenz an die Gegenwart von Schwefelammonium geknüpft ist. R. Kremann.

1554. Guillet, L. — *„Comparaison des propriétés, essais et classification des aciers ternaires."* C. R., t. 140, p. 107—108, 1905.

L'observation micrographique de ces aciers (Fer-carbone et un autre métal) est susceptible de donner de précieux renseignements sur leur emploi industriel et même sur leur composition; le seul cas douteux est celui de l'acier perlitique. C. Marie.

1555. Guillet, L. — *„Constitution et propriétés des aciers à l'étain, des aciers au titane et des aciers au cobalt."* C. R., t. 140, p. 1689—1691, 1905.

L'étude micrographique combinée à l'étude des propriétés mécaniques montre que aucun de ces aciers ne présente d'intérêt en pratique. En particulier les aciers au cobalt ne rappellent en rien les aciers au nickel. C. Marie.

1556. Guillet, L. — *„Constitution et propriétés des aciers à l'aluminium."* C. R., t. 141, p. 35—37, 1905.

Au dessous de 2 pour cent l'aluminium a peu d'action sur les propriétés mécaniques. Jusqu'à 15 pour cent l'aluminium entre en solution dans le fer. La solution fer-aluminium ainsi formée ne dissent pas le carbone; aussi la perlite prend-elle une forme granulaire qui explique la fragilité de certains aciers et la martensite ne se produit par trempe que la ou il y avait de la perlite. On rencontre en outre dans des aciers à haute teneur en aluminium de la martensite libre, bien que ces aciers renferment moins de 0,85 pour cent de carbone. C. Marie.

1557. Grossmann, Hermann und **Hünseler,** Fritz. — *„Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 361—405, 1905.

Um die Beziehungen zwischen der Additionsfähigkeit organischer Basen an anorganische Salze in einer zusammenhängenden Reihe zu prüfen, wurde die Einwirkung der vier Basen: Pyridin C_5H_5N, Chinolin C_9H_7N, Anilin $C_6H_5NH_2$ und Phenylhydrazin auf Rhodanverbindungen zweiwertiger Metalle systematisch studiert. Ferner wurden auch die den Ammoniumsalzen entsprechenden Doppelverbindungen, welche durch Auflösung der Additionsprodukte in Rhodanwasserstoffsäure entstehen, untersucht. Die erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

I. Die Wernersche Theorie trägt allen Verbindungen in vollem Umfange Rechnung, da sich sowohl Additionsverbindungen wie Doppelsalze ungezungen in Werners System einfügen lassen.

II. Es bestehen Beziehungen zwischen den Molekulargewichten der organischen Basen und dem Typus der Additionsprodukte und Doppelsalze, wie sich aus der im Vergleich zum Ammoniak relativ seltenen Bildung von Hexaadditionsverbindungen beim Pyridin und der Grenzzahl „4" beim Chinolin ergibt. Andererseits spielt der Charakter der Base, ob stärker negativ oder nicht, eine Rolle; so erreicht für das Anilin die Additionsfähigkeit mit zwei Molekülen ihr Ende. Phenylhydrazin dagegen bildet besonders leicht mit Rhodaniden Verbindungen vom Maximaltypus mit sechs Molekülen Phenylhydrazin.

III. Der Rhodanrest „SCN" spielt in den Verbindungen, wie die Darstellung, das Verhalten und die chemische Zusammensetzung beweist, die gleiche Rolle wie die Halogene Cl, Br, J, so dass man den Rhodanrest als Analogon der Halogene auffassen kann. Hierfür spricht auch die Isomorphie, die sich bei den Doppelsalzen der Metallrhodanide resp. Metallhaloide mit den entsprechenden Chinoliniumsalzen zeigte, und die zum ersten Male kristallographisch auf die nahen Beziehungen des Rhodans zu den Halogenen hinweist. (Vgl. Hugo, Centr. Mineral., 1905, 289 und 321.)

IV. Wie das Brom, zeigt auch der Rhodanrest eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung der Grenztypen, wie vor allem die Phenylhydrazinverbindungen und die grosse Anzahl der Doppelsalze zeigen. Hieraus scheint auch hervorzugehen, dass der Charakter des mit dem Metall verbundenen Säureesters für die Anzahl der addierten Moleküle der organischen Base in Betracht kommt.

V. Das Metallatom fällt selbst bei der Bildung der Salze mit seinem Energiegehalt ins Gewicht, wie die gleichmässige Zusammensetzung z. B. der Zinksalze beweist.

Münster i. W., Chem. Institut der Universität.

Autoreferat (H. Grossmann).

1558. Grossmann, Hermann. — *„Die Nomenklatur der Doppelsalze organischer Basen."* Chemikerzeitung, XXIX, p. 1083, 1905.

Der Verf. macht auf die Inkonsequenz und die sprachliche Inkorrektheit aufmerksam, welche in der Bezeichnung der halogenwasserstoffsauren Salze organischer Basen als Chlor-, Brom- etc. Hydrate liegt, obwohl es sich um gar keine Hydrate handelt.

Um eine einheitliche Auffassung dieser Verbindungen, deren Schreibweise, z. B. $CH_3NH_2 \cdot HCl$ Methylaminchlorhydrat und $(CH_3NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ Methylaminsulfat den Anschein erweckt, als ob diese Salze Wasserstoffionen enthielten, durchzuführen, schlägt Verf. vor, wie bei der Bildung der Ammoniumsalze den Wasserstoff der Säure mit dem der Base zum zusammengesetzten Kation zu vereinigen und alle diese Verbindungen in Ionenform zu schreiben. An Stelle von Methylaminchlorhydrat $CH_3NH_2 \cdot HCl$ sagt man besser Methylammoniumchlorid $CH_3 \cdot NH_3{}^{\cdot}Cl'$ und bezeichnet in analoger Weise alle Salze von Basen, die auf „Amin" endigen. Die Salze des Pyridins, Chinolins werden als Pyridinium-, Chinoliniumverbindungen bezeichnet. Es wird so analog der Scheidung der Ammoniakadditionsverbindungen und der Ammoniumsalze eine Unterscheidung der wichtigen Pyridin, Chinolin etc. haltigen Salze gewährleistet. In Fällen, wo wegen allzu grosser Länge obige Nomenklatur nicht anwendbar ist, ist jedenfalls an Stelle von Chlorhydrat etc. salzsaures, schwefelsaures etc. Salz der be-

treffenden Base der durch nichts gerechtfertigten inkorrekten Bezeichnungsweise bei weitem vorzuziehen.

Berlin N, Wissenschaftl.-chem. Institut. Autoreferat.

1559. Bauer, Hugo. — *„Beitrag zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung."* J. f. prakt. Chem., Bd. 72, p. 201—210, 1905.

In einer früheren Arbeit (Ber. 37, 3317, 1904) hat Verf. gezeigt, dass die Fähigkeit von Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung Brom zu addieren, verändert wird, wenn an beiden Kohlenstoffatomen eine Anhäufung von Phenyl C_6H_5, COOR und Bromatomen stattgefunden hat. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass auch bei Gegenwart von Chlor- und Cyangruppen diese Behinderung eintritt. So gibt weder Tetrachloräthylen

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

noch Dichlorstilben

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}$$

ein Dibromid.

Während Phenylzimtsäurenitril

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix}$$

ein kristallisiertes Dibromid liefert, reagiert der Cyanzimtsäureester

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} CN \\ COOR \end{matrix}$$

nicht mit Brom.

Auch der Einfluss der Stellung des negativen Restes ist von Bedeutung. So ist p-Nitrozimtsäurenitril wirkungslos, während die Metaverbindung mit Brom reagiert.

Es scheint demnach, dass die Beeinflussung der Fähigkeit einer Doppelbindung, Brom zu addieren, durch die negativierende Wirkung der an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Radikale bedingt ist. Diese Wirkung ist umso stärker, je negativierender dieselben auch sonst wirken.

Zur Erklärung dieser Tatsachen macht Verf. mit Hinrichsen (Ann., 336, 223, 1904) die Annahme freier Valenzen beim Kohlenstoff. Die vierte Valenz dieses Elements scheint bei Gegenwart stark negativer Elemente oder Radikale ziemlich schwach zu sein, wie ja auch die Existenz des freien Triphenylmethyls von Gomberg zeigt. Bei manchen Verbindungen scheint ein Gleichgewicht zwischen dem Endprodukt der Bromierung und der unangegriffenen Doppelbindung zu bestehen, wie noch nicht abgeschlossene Versuche über das Gleichgewicht

$$C_2Cl_4 + Br_2 \rightleftarrows C_2Cl_4Br_2$$

zeigen.

Stuttgart, Technische Hochschule, Labor. für allgemeine Chemie.

H. Grossmann.

1560. Wegscheider, Rud. und **Bondi,** Erich. — *„Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XIII. Abhandlung."* Monatsh. f. Chem., 26, p. 1039—1068, 1905.

Aus dem wesentlich organisch-chemischen Inhalt dieser Abhandlung ist hier folgendes zu erwähnen. Die Veresterung der 4-Nitrophtalsäure verläuft (entgegen älteren Angaben) bei der Bildung der Methyl- und der Äthylester im wesentlichen analog. Nach Messungen von V. v. Lang ist die 4-Nitrophtal-1-äthylestersäure monoklin

(a : b : c = 1,7447 : 1 : 1,4277, ac = 118° 31′).

Die beiden 4-Oxyphtalmethylestersäuren haben abnorme Affinitätskonstanten:

1-Estersäure gef. 0,0154, ber. 0,096,
2-Estersäure gef. 0,0205, ber. 0,032.

Dementsprechend ist abweichend von der gewöhnlich geltenden Regel die Summe der Affinitätskonstanten der beiden isomeren Estersäuren viel kleiner als die Affinitätskonstante der freien Säure. Die Anomalie kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Estersäuren zum Teil (und zwar in verschiedenem Mass) in die isomeren (neutralen oder nur schwach sauren) Dioxylaktonäther

$$X\langle\begin{matrix} C(OH)(OCH_3) \\ CO \end{matrix}\rangle O$$

umgelagert sind. Trifft diese Annahme zu, so bilden die Affinitätskonstanten der Estersäuren kein Mass für die Stärke des Säurecharakters ihrer freien Karboxyle (bezw. für die negativierende Wirkung der vorhandenen Substituenten); letztere muss vielmehr bei der Beurteilung eines Reaktionsverlaufs (z. B. der Veresterung) nach den in normalen Fällen geltenden Regeln geschätzt werden. Autoreferat (Wegscheider).

1561. Bruni und **Tornani.** — *„Sui picrati e su altri prodotti d'addizione composti non suturi."* (Über Pikrate und andere ungesättigte Additionsverbindungen.) Gazz. chim. ital., 25, II, p. 304—309, 1905.

Im Anschluss an frühere Arbeiten (Atti, 1904, II, 184) beschreiben die Verff. eine Reihe von neuen Additionsverbindungen.

Inden und s-Trinitrobenzol $C_9H_8C_6H_3(NO_2)_3$.

Eine Verbindung des Pikrylchlorids mit Inden $C_9H_8C_6H_2Cl(NO_2)_3$ sowie Verbindungen mit Isoapiol, Anethol des Isoapiols, Isomyristicin.

Verbindungen der Pikrinsäure wurden mit Tolan $C_{14}H_{10}$ und Chinon $C_6H_4O_2$ erhalten. Mit vielen anderen Verbindungen trat keine kristallisierte Additionsverbindung auf. Aufschluss über etwaige Verbindungen kann aber erst das Studium der Schmelzpunktskurven geben, welches die Verff. demnächst ausführen wollen. H. Grossmann.

1562. Jungfleisch, E. et **Godchot,** M. — *„Sur le dilactide droit."* C. R. t. 141, p. 111—113, 1905.

Au point de vue physico-chimique le dilactide droit présente cette particularité d'avoir un pouvoir rotatoire cent fois plus fort que l'acide lactique qui lui a donné naissance. On sait que dans les étherification de cette nature il y a toujours exaltation du pouvoir rotatoire, mais dans aucun cas elle n'atteint la valeur remarquable signalée plus haut.

C. Marie.

1563. Mailhe, A. — *„Sur l'hydrogénation des aldoximes."* C. R., t. 140, p. 1691—1693, 1905.

L'hydrogénation par catalyse au moyen du nickel divisé donne l'amine primaire. Celle ci peut ensuite par dédoublement donner en plus en moins grande quantité les amines secondaires et tertiaires correspondantes.

C. Marie.

1564. Mailhe, A. — *„Sur l'hydrogénation des cétoximes. Synthèse d'amines nouvelles."* C. R., t. 141, p. 113—115, 1905.

L'hydrogénation par catalyse sur nickel réduit donne un mélange d'amines primaires et secondaires. C. Marie.

1565. Benrath, Alfred. — *„Über die Einwirkung schwacher organischer Säuren auf Metallchloride."* J. f. prakt. Chem., Bd. 72, p. 228—237 u. 238—243, 1905.

Im ersten Teil der Arbeit werden einige Eisen- und Aluminiumverbindungen beschrieben, welche bei der Einwirkung der wasserfreien Chloride auf organische Säuren entstehen und neben dem Rest der Säure noch Chlor enthalten. Die Verbindungen entstehen unter Salzsäureabspaltung aus den Komponenten und werden durch Wasser zersetzt. Die Eisenverbindungen sind gelb oder rot gefärbt, die Aluminiumverbindungen farblos.

Beschrieben werden: Das Chloroformiat

$$Fe_2Cl_2(HCO_2)_4 + H_2O,$$

das Chloroazetat

$$3Fe_2Cl_2(CH_3CO_2)_4 + C_2H_4O_2,$$

das Chlorochlorazetat

$$Fe_2Cl_2(C_2H_2ClO_2)_4 + H_2O,$$

das Propionat

$$Fe_2Cl_2(C_3H_5O_2)_4.$$

Ferner das saure Chloroformiat

$$AlCl_2(HCO_2)_4 + 2H_2CO_2 + 5H_2O,$$

das Chloroazetat

$$2AlCl_2(C_2H_3O_2)_4 + Al_2Cl_3(C_2H_3O_2)_2 + 15H_2O$$

und das Chloropropionat

$$AlCl_2(C_3H_5O_2)_4.$$

Calciumchlorid reagiert lebhaft mit Ameisensäure, ein kristallisiertes Chloroformiat liess sich jedoch nicht gewinnen. Leicht darstellbar war dagegen das Chloroazetat

$$CaCl(C_2H_3O_2) + 2H_2O,$$

das schon länger bekannt ist. $SrCl_2$ und $SnCl_2$ lassen sich unzersetzt aus Eisessig umkristallisieren und liefern keine Chlorazetate. Im 2. Teil der Arbeit beschreibt Verf. einige Reaktionen, die in alkoholischer Lösung anders verlaufen, als in wässeriger. So erhält man auf Zusatz von Weinsäure zu $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ in wässeriger Lösung die neutralen Tartrate, während in alkoholischer Lösung die sauren Salze $Ca(C_4H_5O_6)_2 2H_2O$ und $Ba(C_4H_5O_6)_2 2H_2O$ kristallisieren (das Strontiumsalz wurde nicht rein erhalten). Durch Wasser werden diese Verbindungen unter Abscheidung der neutralen Tartrate zersetzt. Ebenso gelingt mit alkoholischer Phosphorsäure die Darstellung der primären Salze $BaH_4(PO_4)_2$, $SrH_4(PO_4)_2$ und $CaH_4(PO_4)_2$ in der Kälte.

Beim Erhitzen oder auf Zusatz von Wasser fallen die sekundären Phosphate aus.

Der Unterschied in den Reaktionen beruht auf der verschiedenen Dissoziation in Wasser und in Alkohol. H. Grossmann.

1566. Bellucci, J. und **Clavari,** E. — *„Sull' ossido superiore di nichelio."* (Über das höhere Oxyd des Nickels.) Accad. dei Lincei Rend. [5], 14, II, p. 234—242, 1905.

Als Nickelsuperoxyd wurde bisher das Oxyd Ni_2O_3 angesehen, obwohl systematische Studien nicht vorlagen.

Die Verff. zeigen, dass die Zusammensetzung des Nickelsuperoxyds NiO_2 ist, während Ni_2O_3 wahrscheinlich gar nicht existiert.

Durch systematische Oxydationsversuche mit Persulfaten, Hypochloriten, Brom, Hypochromaten und elektrolytischem Chlor in der Wärme, bei gewöhnlicher Temperatur und in der Kälte wurden verschiedene Produkte erhalten, die mit zunehmender Temperatur sauerstoffärmer waren. Für die Existenz eines bestimmten Oxyds Ni_2O_3 erbot sich kein Anhalt. Als Maximalzahl für das Verhältnis N : O ergab sich bei 0° bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumkarbonat bei der Oxydation durch Brom 1 : 1,907.

Das Dioxyd gibt demnach schon bei niedriger Temperatur Sauerstoff ab. Während Kobalt ein charakteristisches Sesquioxyd Co_2O_3 bildet, geht die Oxydationsfähigkeit bei Nickel weiter, was mit der Stellung des Elements im periodischen System übereinstimmt, da die Sauerstoffverbindungen in der Reihe Fe, Ni, Co vom Eisen ab einer geringeren Maximalwertigkeit der Elemente entsprechen. H. Grossmann.

1567. Giolitti, F. — *„Su alcuna proprietà dell' uranio ammonico."* (Über einige Eigenschaften des Ammoniumuranats.) Gazz. chim. ital., 25, II, p. 145—150, 1903.

Verf. macht auf die Löslichkeit des Ammoniumuranats in ammoniakhaltigem Wasser, welches meist Ammoniumkarbonat enthält, aufmerksam, was für die Uranbestimmung zu beachten ist. Das in Lösung gehende Doppelkarbonat $UO_2CO_32(NH_4)_2CO_3$ wird durch Ammoniak in stark verdünnter Lösung nicht gefällt. Leitet man jedoch nach dem Auswaschen des durch einen geringen Überschuss von Ammoniak gefällten unlöslichen Uranats, welches in der Siedehitze mit ammoniumchloridhaltigem Wasser (zur Vermeidung kolloidaler Lösung) zu geschehen hat, in die Suspension des Niederschlags Kohlendioxyd, so erhält man einen gut filtrierbaren Niederschlag und das Filtrat ist uranfrei.

Roma, Istituto chimico della R. Università. H. Grossmann.

1568. Giolitti, F. und **Bucci,** G. — *„Sui fenomeni di equilibrio fra gli idrati del solfato uranoso. I. Su alcuna proprietà del solfato uranoso."* (Über Gleichgewichtserscheinungen bei den Uranosulfaten.) Gazz. chim. ital., 25, II, p. 151—169, 1905.

Bisher waren vier Hydrate des Uranosulfats bekannt. $U(SO_4)_28H_2O$ (Péligot), $U(SO_4)_24H_2O$ (Ebelmen, Rammelsberg), $U(SO_4)_22H_2O$ (Kohlschütter). Das Okto- und das Tetrahydrat, über welches die Angaben differieren, erhält man bei der Reduktion des Uranylsulfats durch Alkohol im Sonnenlicht. Verschieden ist das Verhalten des Wassers und Alkohols zum wasserfreien Uranylsulfat, bei Gegenwart von viel Alkohol und Wasser entsteht das Tetrahydrat, bei wenig das Oktohydrat. Beide Verbindungen geben über Schwefelsäure im Exsikkator 1 Mol. H_2O ab. Durch Wasser werden sie unter Abscheidung des basischen Salzes $UO \cdot SO_4 2H_2O$ zersetzt.

H. Grossmann.

1569. Giolitti, F. und **Vecchiarelli.** — *„Osservazioni sul carbonato doppio di uranile e d'Ammonio."* (Beobachtungen über das Ammoniumuranyldoppelkarbonat.) Gazz. chim. ital., 25, II, p. 170—181, 1905.

Mit Hilfe der Absorptionsspektren zeigten die Verff., dass die Lösung des Uranylammoniumkarbonats, welche man auf Zusatz von 1 Mol. $UrO_2(NO_3)_2$ zu 5 Mol. $(NH_4)_2CO_3$ erhält, verschieden war von einer Lösung dieser Verbindung, welche zuerst mit Ammoniak versetzt, wobei Ammoniumuranat ausfiel, und hierauf durch Zusatz von Ammoniumkarbonat wieder in Lösung gebracht worden war. Die Verff. konnten auch die Existenz eines zweiten von dem schon lange bekannten Salz $UrO_2 \cdot CO_3 2(NH_4)_2CO_3$ verschiedenen Doppelkarbonats $2UO_2CO_3 3(NH_4)_2CO_3 4H_2O$ feststellen, welches in gelben in Wasser löslichen Krusten erhalten wurde. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das bekannte Doppelsalz ab, welches auch fast quantitativ beim Zusatz von 10 Mol. $(NH_4)_2CO_3$ zu einer Lösung des Uranylnitrats bei Gegenwart von Ammoniak abscheidet. In wässeriger Lösung ist die Doppelverbindung bei tiefer Temperatur beständig, bei höherer wird sie wie andere Uranylsalze (Rimbach, Ber. 37, 461, 1904) in die Komponenten gespalten. Die mit der Zeit stärker werdende hydrolytische Spaltung der Uranylsalze, welche Dittrich (ZS. f. physik. Chem., 29, 449) mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen erwiesen hatte, liess sich auch bei dem Doppelkarbonat nachweisen, da die Gefrierpunktserniedrigung mit der Zeit ein immer kleineres Molekulargewicht ergab (von 191 auf 91) und schliesslich einen Endwert erreicht, welcher auf vollkommene elektrolytische Dissoziation des Doppelsalzes schliessen liess.

H. Grossmann.

1570. Giolitti, F. — *„Sulle condizioni di stabilità di alcuni sospensioni.“* (Über die Beständigkeit einiger Kolloide.) Gazz. chim. ital., 25, II, p. 181—193, 1905.

Bei der Untersuchung von kolloidalem Ferrihydroxyd, welches nach der Methode von Péan de St. Gilles (durch Hydrolyse von Ferriazetat in der Wärme) und nach Graham (durch Dialyse mit Natronlauge gefüllten Hydroxyd) erhalten war, zeigten sich charakteristische Unterschiede. Das erste Hydroxyd war gegen den Zusatz kleiner Mengen von Schwefel, Selen, Jod, Überjod, Bor- und Phosphorsäure überaus empfindlich. Es fiel sofort unlösliches Hydroxyd in Flocken aus, dagegen verursachten kleine Mengen von Salz, Salpeter, Überchlor und Überchromsäure, wie Bromwasserstoffsäure nur Opaleszenz. In grösseren Mengen wirkten sie langsam ein, doch schied sich dann langsam ein Niederschlag ab, der sich in reinem Wasser wieder kolloidal löste. Ebenso war die nach Graham erhaltene Lösung viel beständiger und lieferte stets nur in reinem Wasser wieder lösliches festes Sol.

Es handelt sich also im ersten Fall um eine Molekularänderung, während bei der Bildung des festen Hydrosols die Moleküle wahrscheinlich unverändert bleiben. Auf diese Tatsachen hat man bisher in den Theorien der Kolloide nicht Rücksicht genommen. H. Grossmann.

1571. Gutbier, A. und Hofmeier, G. — *„Weitere Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide.“* ZS. f. anorg. Chemie, Bd. 44, p. 225—228, 1905.

Die Verff. berichten, dass es ihnen gelang, aus salzsaurer Lösung von Wismutoxychlorid eine haltbare Lösung kolloidalen Wismuts durch Reduktion mittelst unterphosphoriger Säure zu erhalten — Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel erwies sich als absolut reaktionsunfähig —, wenn vor der Reduktion das gleiche Volumen einprozentiger Gummilösung zugesetzt wurde. Durch Reduktion von ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (1 : 1000)

mit einer verdünnten Hydrazinhydratlösung (1 : 2000) gelangt man gleichfalls zu Hydrosol, das haltbar ist, wenn Gummilösung vorher zugesetzt wurde.

Durch analoge Reduktionsversuche kolloidales Quecksilber zu erhalten. misslangen jedoch vollständig. R. Kremann.

1572. Neumann, Walter. — „*Über Peptone.*" ZS. f. physiol. Chem., XLV. p. 216—251, 1905. mit 13 Kurventafeln.

Verf. hat 4 von Prof. Siegfried rein dargestellte Peptone, das Trypsinfibrinpepton α $C_{10}H_{17}N_3O_5$, das Trypsinfibrinpepton β $C_{11}H_{19}N_3O_5$, das Pepsinfibrinpepton α $C_{21}H_{34}N_6O_6$ und das Pepsinglutinpepton $C_{23}H_{39}N_7O_{10}$, physikalisch-chemisch untersucht.

Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen an wässerigen Peptonlösungen lässt sich eine Dissoziationskonstante nicht berechnen, auch nicht, wenn für etwaige salzartige Verunreinigungen Abzüge angebracht werden. Ausserdem sind die Peptone amphotere, wahrscheinlich mehrwertige Elektrolyte, auf welche sich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nicht anwenden lässt, so dass die Leitfähigkeit der Peptonlösungen kein Mass für die Säurestärke gibt. Für das Pepsinfibrinpepton wird die Wasserstoffionenkonzentration durch Messung der elektromotorischen Kraft einer Wasserstoffkette bestimmt. Die Zsigmondysche Goldzahl lässt sich für die Peptone nicht bestimmen, da Peptone die Goldlösung selbst fällen.

Zur Bestimmung des Bindungsvermögens der Peptone für Säuren und Basen und daraus der Äquivalentgewichte diente eine zum ersten Male von Sjöqvist verwandte Methode, welche im wesentlichen auf ein Titrationsverfahren unter Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit als Indikator herauskommt und sich auf die im Vergleich zu den anderen Ionen bedeutend höhere Wanderungsgeschwindigkeit der H- und OH-Ionen gründet.

Bei der Absättigung eines starken Elektrolyten (Base oder Säure) mit einem schwach dissoziierten (Säure oder Base) wird ein Überschuss des letzteren praktisch keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit ausüben. Die Hydrolyse eines sich aus diesen beiden bildenden Salzes ist um so grösser, je mehr sich das Verhältnis von Säure zur Base dem ihrer Äquivalentgewichte nähert, am grössten am Neutralisationspunkt.

Diesen Neutralpunkt, bei dem beide Stoffe in äquivalenten Mengen vorhanden sind, kann man graphisch ermitteln, wenn man Leitfähigkeit als Ordinate und Konzentration der Säure resp. Base als Abszisse aufträgt. Während er sich allerdings bei zwei starken Elektrolyten als Knickpunkt deutlich zu erkennen gibt, ist er hier durch Hydrolyse verwischt, kann aber durch ein Extrapolationsverfahren auf sehr genauem Koordinatenpapier ermittelt werden.

Prüfende Messungen an Kreatin, Tellursäure, Glykokoll und Asparagin liefern sehr gut mit den theoretischen Formelwerten stimmende Äquivalentgewichte.

Für die vier Peptone ergibt sich, dass das Pepsinfibrinpepton und das Pepsinglutinpepton sich gegen NaOH wie dreibasische Säuren, gegen HCl wie zweisäurige Basen verhalten, die beiden Antipeptone als zweibasische Säuren und einsäurige Basen. Da sich die beobachteten Leitfähigkeitswerte momentan einstellen, ferner die Peptonsalze grosse Hydrolyse zeigen, wie sie den Salzen schwacher Säuren und Basen zukommt, gehören die Peptone nicht zu der Klasse der Pseudosäuren und Pseudobasen; ebenso zeigte Kreatin keinen amphoteren Charakter.

Dass die Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien in einem einfachen Neutralisationsprozesse, nicht aber in einer chemischen Zersetzung besteht, erhellt daraus, dass die Leitfähigkeitswerte sich nicht ändern, gleichgültig, in welcher Reihenfolge und in welchen Zwischenräumen Lauge und Säure hinzugefügt werden.

Aus Leitfähigkeitsbestimmungen von Calvert an Gemischen von H_2O_2 und Alkalihydroxyd berechnet Verf. nach der gleichen Methode das Basenbindungsvermögen des H_2O_2, das sich in alkalischen Lösungen wie eine einbasische Säure verhält.

(Physik.-chem. Inst., Leipzig.) H. Aron.

Varia.

1573. **Dunstan,** W. R. and **Blake,** G. S. — „*Thorianite, a new Mineral from Ceylon.*" Proc. Roy. Soc., 76 A, p. 253—265, 1905.

A full description of this highly radio-active mineral discovered during the recent mineral survey of Ceylon. Thioranite is the richest mineral in thoria at present known; the specimen analyses given show from 72 to 79 per cent thorium dioxide, 6 to 12 per cent uranium dioxide, cerium dioxide up to 8 per cent, and smaller quantities of the oxides of lanthanum, didymium, lead, iron, zirconium, silicon, &c. Both in crystalline structure and composition the mineral resembles pitchblende. It is of exceptional interest firstly because it will be a satisfactory source of pure uncombined thoria, and secondly because it presents for examination such problems as the possible occurrence of small quantities of hitherto unknown elements. Hahn (Proc. Roy. Soc., 1905) has recently isolated such an element. F. S. Spiers.

1574. **Metcalf,** W. V. — „*Über feste Peptonhäutchen auf einer Wasserfläche und die Ursache ihrer Entstehung.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 1—54, 1905.

Die ausführliche Arbeit, die mit einem historischen Überblick über den behandelten Gegenstand beginnt, führt nach der Zusammenstellung des Verf. zu folgenden Ergebnissen:

1. Wenn man einen Tropfen Peptonlösung auf Wasser fallen lässt, so breitet er sich ebensowohl über die feuchten Gefässwandungen, wie über die freie Wasserfläche hin aus. Jedoch vermag er nicht, sich über trockenes Glas auszubreiten.
2. Ein Häutchen ist unter sonst gleichen Umständen bei 0^{0} fester, als bei 18^{0}.
3. Ein auf Wasser mit Hilfe einer nicht zu verdünnten Peptonlösung hergestelltes Häutchen nimmt zuerst sehr schnell an Festigkeit zu. Ein allmählich sich verlangsamendes Wachsen folgt nun viele Tage lang. In vielen Fällen geht dieses Wachstum durch ein Maximum und ein Minimum. Wenn eine sehr verdünnte Lösung zur Verwendung kommt, so bildet das Häutchen sich langsam, wobei es vor Erlangen seiner endgültigen Beschaffenheit durch verschiedene Grade der Zähigkeit und Elastizität hindurchgeht.
4. Ein festes Peptonhäutchen ist von solcher Beschaffenheit, dass Wasser frei durch dasselbe verdunsten kann.

5. Es kann sich ein wohldefiniertes festes Häutchen aus einer chemisch reinen Peptonverbindung bilden.
6. Feste Häutchen werden mit der Zeit fester, und zwar unter solchen Umständen, dass diese Festigung sich nicht befriedigend durch die Annahme erklären lässt, dass sie durch ein Aufwärtsdiffundieren eines vorher unter die Oberfläche gesunkenen Teiles des Tropfens bedingt sei.
7. Was Festigkeit, Bildungsgeschwindigkeit und Wachstum anbelangt, so unterscheidet sich ein in reiner Wasserstoffatmosphäre hergestellter Film nicht von einem in reinem Sauerstoff entstandenen.
8. Ein einmal gebildetes starkes Häutchen breitet sich nicht merklich aus, wenn es mit einer frischen Wasserfläche in Berührung gebracht wird. Ein schwaches Häutchen breitet sich unter diesen Bedingungen mehr oder weniger aus. Jedenfalls bildet sich auf dem nicht durch das Strecken des alten Films bedeckten Teile der frischen Oberfläche allmählich ein neues Häutchen.
9. Das Minimalgewicht Pepton, das zugefügt werden muss, um ein festes Häutchen zu bilden, ist etwa $4{,}10^{-7}$ g für den Quadratzentimeter. Bis zu diesem Betrage kann Pepton auf eine Wasserfläche gebracht werden, ohne dass irgend eine Wirkung auf die Oberflächenzähigkeit merklich wird. Von diesem Punkte aus nimmt dagegen die Zähigkeit schnell gleichförmig mit der Filmdicke zu.
10. Berechnungen auf etwas zweifelhafter Grundlage ergaben etwa $3{,}10^{-6}$ mm als minimale Dicke für ein festes Peptonhäutchen.
11. Die Oberflächenspannungen von Peptonlösungen nehmen gleichförmig mit dem Wachstum der Konzentration ab.
12. Die Dichte des zur Verwendung gelangten Peptons war 1'4.

Von allen Hypothesen, die zur Erklärung der Entstehung dieser Häutchen herangezogen werden können, wird der Annahme der Vorzug gegeben, dass die Häutchen eine experimentelle Verwirklichung von Gibbs' thermodynamischem Prinzip einer durch Oberflächenspannung bewirkten chemischen Umsetzung darstellen. Da die physikalischen und chemischen Vorgänge im Organismus infolge dessen Zellstruktur auf einer im Vergleich zur Masse ungemein grossen Oberfläche stattfinden, so eröffnet dieses Prinzip einen Weg zur Lösung mancher Probleme der Physiologie, der von erheblicher Bedeutung zu werden verspricht. E. Abel.

1575. Henri, V. — „*Le rôle des colloïdes en biologie; découvertes de kinases artificielles.*“ Rev. gén. d. Sc., t. 16, p. 640—642, 1905.

En se basant sur les réactions des colloïdes vis-à-vis les uns des autres et vis-à-vis des électrolytes on est arrivé (Larguier des Bancel) a rendre actif le suc pancréatique pur par l'addition de colloïdes et d'électrolytes convenablement choisis.

Le système constitué par le colloïde et l'électrolyte employés joue le rôle de la kinase élaborée par un organisme vivant dont l'action spécifique ne peut plus désormais être invoquée. C. Marie.

1576. Salvadore, Roberto. — „*Esperienze di lezione.*“ (Vorlesungsversuche.) Gazz. chim. ital., XXXV (II), p. 27—28, 1905.

An einer in zwei gleiche Teile, welche durch einen verschliessbaren Hahn miteinander in Verbindung stehen, geteilten Röhre zeigt Verf. das Gesetz des konstanten Gewichts bei der Vereinigung zweier Stoffe, z. B.

HCl und NH_3. Auch das Gesetz der einfachen Volumverhältnisse lässt sich an diesem Beispiele demonstrieren. H. Grossmann.

1577. **Angelucci.** — *„Due nuovi apparecchi per laboratorio."* (Zwei neue Laboratoriumsapparate.) Gazz. chim. ital., XXXV (II), p. 142 bis 143, 1905.

Es werden ein neuer automatischer Apparat zum Auswaschen von Niederschlägen sowie eine Vorrichtung zur Erhaltung konstanten Niveaus beschrieben. H. Grossmann.

1578. **Ubbelohde,** L. — *„Automatische Quecksilberluftpumpe mit abgekürzter Quecksilberhöhe."* Chem. Ber., 38, p. 2657—2659, 1905.

Der Verf. teilt eine Abbildung der von ihm vor einiger Zeit konstruierten Quecksilberluftpumpe mit, die der Stockschen (cf. Ref. No. 1247, Bd. II) ganz analog ist und nur noch den Vorteil besitzt, dass sie automatisch wirkt. Wegen näherer Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. R. Kremann.

Bücherbesprechungen.

1579. **Hadley,** H. E. — *„Magnetism and Electricity for Students."* London, 1905, Macmillan & Co., p. 575. Price 6/— net.

The extraordinary rate at which advances of knowledge are taking place in the science of electricity render it imperative, much as one may feel inclined to bewail the necessity, that new and up-to-date text books should periodically be published, so that the student who is laying the foundations of his knowledge may be equipped to the utmost degree with the last word that science is able to say to him. Such an up-to-date text-book is the one now before us, and a very admirable representative of its class it is. There is just the right kind of balance between the experimental and the theoretical aspects of the subject and the treatment of both is exact, clear, and above all interesting, showing the unmistakable hand of the experienced teacher with the broad views not always characteristic of that estimable class of persons. Without hesitation can teachers place this book in the hands of their more advanced pupils. The author wisely assumes — in these days of the rationalising of mathematical teaching — an elementary knowledge of the calculus, so that where the necessity arises, such as in the very good, if too short, chapter on „Electromagnetic Theory", problems can be attacked and not dodged. The summaries and the questions and problems (mostly taken from London University and Board of Education Examination Papers) at the end of the chapters will be found useful to teacher and student alike. F. S. Spiers.

1580. **Cowper-Coles,** Sherard. — *„Elektrolytische Verzinkung."* Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel. Monographien über angewandte Elektrochemie, XVIII. Bd. W. Knapp, Halle a. S., 1905, 37 S. Preis 2 Mk.

Vorliegende Monographie enthält die Beschreibung der Methoden der elektrolytischen Verzinkung, sowie der Vor- und Nachbehandlung der Ware, mit besonderer Berücksichtigung des Regenerationsverfahrens des Verfs. Eine Zusammenstellung der Anlage- und Verzinkungskosten, Erfahrungen der Praxis entnommen, vervollständigen das Werkchen.

E. Abel.

1581. Kershaw, John B. C. — *„Die elektrolytische Chloratindustrie.“* Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth. Monographien über angewandte Elektrochemie, XIX. Band. W. Knapp, Halle a. S., 1905. IX + 123 S. Preis 6 Mk.

In richtiger Betonung, dass die neueren elektrochemischen Theorien sich speziell auch für die elektrolytische Gewinnung von Chlorat als sehr klärend und fördernd erwiesen, bringt der Verfasser zunächst eine allerdings nicht ganz vollständige Zusammenstellung der bisherigen Forschungen auf diesem Gebiete. Der umfangreichere technische Teil enthält die Aufzählung und Beschreibung der industriell für die Herstellung von Chlorat verwendeten Verfahren und Apparate, sowohl was den eigentlichen elektrolytischen Prozess als die darauffolgenden Aufbereitungsmethoden betrifft, ferner eine Zusammenstellung über das Ausmass der Gesamtproduktion an Chlorat, dann über Leistung und Anlagekosten, schliesslich die Beschreibung der elektrolytischen Herstellung von Natriumchlorat, von Perchloraten, Bromaten und Jodaten. Die Analyse der Chloratlaugen und der Endprodukte wird, da nicht in den Rahmen des Buches fallend, nur kurz behandelt; anhangsweise folgt eine sehr nützliche Zusammenstellung der die elektrolytische Chloratdarstellung betreffenden Patente, unter wörtlicher Wiedergabe der wichtigsten.

Das Buch, das auch eine Reihe wohlgelungener Skizzen enthält, kann Interessenten angelegentlich empfohlen werden; die Übersetzung ist durchwegs gut. E. Abel.

1582. *„Adressbuch der lebenden Physiker, Mathematiker und Astronomen des In- und Auslandes, usw.“* Zusammengestellt von **Friedrich Strobel,** Buchhändler in Jena, Leipzig, 1905, Verl. von Johann Ambrosius Barth.

Wir wollen dem Wert dieses sehr bequemen Büchleins nichts abdingen, müssen aber doch konstatieren, dass die holländischen Namen und Adressen oft in scheusslichster Weise entstellt sind! Der Herr Buchhändler Strobel hatte doch Gelegenheit genug zur Nachfrage!

Wir nennen unter vielen: Amsterdam, S. 4 steht Coeling statt Coelingh; weiter Dr. P. N. Cramer (Astronom) — durch Sülpke, Buchhandlung!!, womit Herr Cramer auf seiner Postkarte NB. hatte andeuten wollen, dass er sein Exemplar des Adressbuches durch Vermittelung des Buchhändlers Sülpke empfangen wollte. Herr Strobel hat nun diese Hinzufügung: durch Sülpke usw. als Anhang der Adresse betrachtet!!! Prof. Korteweg ist zu Kroteweg geworden!!, der Vorname Diederik zu Dieterik. Bei Leiden, p. 78, steht Prof. Bosscha; doch weiss jedermann, dass dieser seit Jahren in Haarlem wohnt; auch Jorissen, Professor der Chemie an der Universität. Dieser Herr ist NB. Lehrer am Marine-Institut in Helder!!! Seite 57 steht 'sGravenhog statt 'sGravenhage. Weiss Herr Strobel den Namen der holländischen Residenz noch nicht? Auf Seite 5 heisst Herr Michaelis Gerriet Jan, statt Gerrit Jan. Auf S. 136 steht hinter Bremer: Director v. **d.** Bataaf-Genootschap voor Physica (Physikal.-Chemie), statt Dir. v. **h.** Bataafsch-Gen. voor Proefondervindelyke Wysbegeerte. Die Hinzufügung Physikalische Chemie ist köstlich! Auf Seite 139 steht bei Scheveningen als Adresse von Professor v. Geer: Kadhoudershaan statt Stadhouderslaan!! Meine Adresse in Hilversum (p. 65) ist Laardesweg statt Laarderweg. Und so fort, und so fort.

Der Preis des Büchleins von nur 162 Seiten ist wenigstens 100 Prozent zu hoch. van Laar.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. II. 15. Dezember 1905. No. 24.

Physik.

1583. Godlewski, T. — „*Actinium and its Successive Products.*“ Phil. Mag. (6), 10, p. 35—45, 1905.

Actinium, like thorium, produces an emanation, which is transformed into an active deposit, which undergoes two further changes, the first being a slow rayless one, and the other a rapid one. This rendered is probable that actinium gives an intermediate product Ac X which bears the same relation to it that Th X bears to thorium. The author applied the same method which had been used by Rutherford and Soddy for the separation of thorium X from thorium. After precipitation of the solution by ammonia, the filtrate was evaporated to dryness and ignited; the residue was intensely active. The activity was found to decrease slowly with the time according to an exponential law. In the same period the actinium, which by precipitation had been rendered almost inactive, recovered its activity, the curve of recovery being complementary to the curve of decay. The recovery curve does not show the same initial decay as thorium; this is because the active deposit of actinium is soluble in ammonia and is volatile when heated, the active deposit of thorium, on the other hand, is not soluble in ammonia, and is not readily volatilized. Another distinct difference is that thorium after separation of Th X, and de-emanated radium, always have a residual activity of about 25 per cent. of the maximum value, whereas, in the case of actinium, immediately after removal of Ac X, the residual activity is only 5 per cent. of its maximum value.

Actinium X gives out α, β and γ rays, and there is evidence that the Ac X itself gives rise to all three. Experiments on the source of actinium emanation showed that the emanation is only observed when actinium X is present, and is always proportional to the amount of actinium X, and must be, therefore, a product of actinium X. There is a striking similarity between actinium and thorium in the number and nature of the changes; but the periods of decay, the radioactive, physical, and chemical properties of the products of actinium conclusively show that it is a distinct chemical element.

In a brief account of experiments, still in progress, on the β and γ rays of actinium, it is stated that the β rays differ from the β rays emitted by the other radioelements, insomuch as they are completely homogeneous, and are different in the absolute value of the absorption constant λ, which is about 2,5 times as great with actinium as with uranium.

The γ rays are fairly homogeneous, and their penetrating power is only about one-fourth of that of γ rays from radium.

W. W. Taylor.

1584. Godlewski, T. — „*Some Radioactive Properties of Uranium.*“ Phil. Mag. (6), 10, p. 45—56, 1905.

The author has investigated Meyer and Schweidler's observations on the radioactive properties of uranium nitrate freshly crystallized from aqueous solutions. They substantiated the fact that uranium nitrate when crystallised in compact plates, exhibited a peculiar radioactive behaviour, in that the activity of these plates decayed in the first few days to about

half its original value, and then increased slowly for a very long time. The initial form of the curve, and the time of reaching the minimum, depended upon the thickness of the plate.

The author's experiments show that by one crystallization it is possible to separate uranium nitrate into two parts, the crystals and the mother liquor which contains 7 times as much Ur X as the crystals do. By several fractional crystallizations it is possible to deprive uranium almost completely of Ur X which is so readily soluble in water.

The effect of crystallization on the β activity of Uranium nitrate was next investigated, and it was found that after three recrystallizations the β activity increased from 900 to 2940, that further recrystallizations had no effect, and that this maximum activity decayed with the time, reaching the constant value 935 after three days. The explanation of this increase of activity at the moment of crystallization is that the Ur X which gives rise to the β activity is more soluble in water than uranium nitrate is, and when the whole mass is solidified, the plate contains on the surface an excess of Ur X, and in the lower layers a deficit of it. Thus if the plate is turned over, the activity is only one-third of the activity measured from the upper side.

Some observations are given on the diffusion of Ur X in uranium nitrate from the places where its concentration is greater to places where it is less, and on the possible causes of the diffusion.

W. W. Taylor.

1585. Schaposchnikow, K. — *„Eine empirische Beziehung zwischen den Dichten je zweier Flüssigkeiten.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 542 bis 543, 1906.

Verf. macht auf eine empirisch gefundene Beziehung zwischen den Dichten zweier Flüssigkeiten, die unter dem Druck ihrer eigenen gesättigten Dämpfe stehen aufmerksam. Die Dichten werden bei Temperaturen T resp. T_1 (für die andere Flüssigkeit) genommen, die so gewählt werden, dass ihre Differenz gleich ist der Differenz der kritischen Temperaturen beider. Dann lautet die Beziehung

$$\delta\tau = n \cdot \delta T_1 + b.$$

n und b sind für die beiden Flüssigkeiten charakteristische Konstanten. Die Formel wird an Literaturbeispielen erprobt. Wird die Formel allgemeiner gefasst, so ergibt sich aus ihr eine Verallgemeinerung des van der Wahlschen Gesetzes der übereinstimmenden Zustände.

A. Geiger.

1586. Forch, Carl. — *„Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn K. Schaposchnikow über: „Eine empirische Beziehung zwischen den Dichten zweier Flüssigkeiten.“* Physik. ZS., 6, p. 633—634, 1905.

Es wird der Nachweis geführt, dass die in Frage kommende Beziehung (ZS. f. phys. Chem., 51, p. 542, 1905) lediglich darin begründet ist, dass die Wärmeausdehnungen der betreffenden organischen Flüssigkeiten in nicht zu weit erstreckten Temperaturgrenzen nach ähnlichen mathematischen Ausdrücken verlaufen.

Autoreferat.

1587. Kahlbaum, G. W. A. und **Sturm,** E. — *„Über die Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 217—310, 1905.

Von Kahlbaum, Roth und Siedler (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 29, p. 198, 1902) war früher festgestellt worden, dass beim Pressen der Metalle zuerst die

Dichte bis zu einem bestimmten Punkte zunimmt, um dann bei noch höheren Drucken wieder abzunehmen. Dies Phänomen sollte in der vorliegenden, sehr umfangreichen und gründlichen Arbeit näher studiert werden. Der allseitigen Pressung entspricht das Pressen oder Ziehen zu Draht, wobei gleichfalls, wie einige Beispiele zeigen, zuerst Zunahme (Ausgleichung von Gussfehlern), sodann Abnahme der Dichte erfolgt. Die letztere Änderung kann z. T. wenigstens durch Erhitzen rückgängig gemacht werden, welches ja auch die beim Drahtziehen auftretenden Spannungserscheinungen aufhebt. Merkwürdig ist immerhin, dass Erhitzen das Volumen verkleinert. In jedem Falle ist für Dichte eines Individuums seine Vorbehandlung von wesentlichem Einfluss.

Zur Bestimmung der Dichte diente stets die Auftriebsmethode, die sehr zuverlässige Zahlen gab.

1. Gezogene Drähte.

Zur Untersuchung der Dichteänderungen beim Ausziehen zu Draht kommen nur in Betracht: Cu, Ag, Au, Cd, Pt und einige Legierungen.

Werkplatin: weicher (ausgeglühter) Draht hatte d = 21,4320, harter kalt gezogener Draht d = 21,4170.

Reines Platin: geglühter Draht d = 21,4403, kalt gezogener Draht d = 21,4133.

Platiniridium: geglühter Draht d = 21,4938, gezogener Draht d = 21,4766.

Gold: weicher Draht d = 19,2601, harter Draht d = 19,2504.

Aluminium. Die verschiedenen Metallsorten zeigten erhebliche Dichteunterschiede; zwischen harten und weichen Drähten betrug die Differenz ungefähr 0,0035.

Kadmium: weicher Draht d = 8,6434, gezogener Draht d = 8,6379.

Nickel: weicher Draht d = 8,8439, harter Draht d = 8,7599.

Eisen. Die Versuche führten zu keinem befriedigenden Resultat.

Silber. Auch hier waren keine eindeutigen Werte zu erhalten, da die Dichten durch Gasaufnahme Änderungen erfuhren.

Kupfer. An verschiedenen Materialien zeigte sich qualitativ eine Dichtesteigerung nach Erhitzen, Dichteminderung nach kaltem Ziehen; die quantitativen Ergebnisse sind aber nicht genügend übereinstimmend. Auch hier scheint Okklusion eine wichtige Rolle zu spielen.

Aluminiumbronze zeigt beim abwechselnden Ausglühen und Kaltziehen Dichteänderungen in der früher angegebenen Richtung.

Zinn. Die Dichte nimmt beim Walzen ab, beim Erwärmen aber nicht zu.

2. Gepresste Drähte.

Hergestellt wurden sie durch Pressen unter hohem Druck durch enge Öffnungen. Verwendet wurde Woodsche Legierung und ähnliche Kompositionen. Bei der Woodschen Legierung hatte erwärmter Draht d = 9,6735, gepresster Draht 9,6661 und ähnliche Dichtezunahmen beim Erwärmen zeigten sich auch sonst

3. Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit.

Es war anzunehmen, dass den durch Pressen, Walzen, Ziehen hervorgerufenen Dichteänderungen auch Änderungen des elektrischen Leitvermögens parallel gingen. Es zeigte sich beim Übergang hart gezogener in weich geglühte Drähte ausnahmslos eine Abnahme des Widerstandes. Diese Änderung betrug: bei Al 2,22 %, Ag 8,61 %, Cu 0,63 %, Cd 1,2 %,

Pt 0,61 %, Au 0,26 %, Kupferaluminium 15,04 %, Platiniridium 2,14 %. Worauf die grossen Unterschiede zurückzuführen sind, ist zurzeit nicht bekannt. Parallelität mit den Dichtedifferenzen besteht nicht.

4. Tordierte Drähte.

Noch mehr als durch Hartziehen und Glühen werden die physikalischen Eigenschaften von Drähten durch Tordieren verändert. Es wurden die spez. Gewichte ausgeglühter und solcher Drähte bestimmt, die bis zum Bruch tordiert waren. Folgende Zahlen ergaben sich:

Material des Drahtes	Behandlung des Drahtes			
	Tordiert	Nach Tordieren geglüht	Gezogen	Nach Ziehen geglüht
Gold	d = 19,2220	19,2324	19,2601	19,2504
Werkplatin . . .	d = 21,4024	21,4284	21,4170	21,4320
Reines Platin . .	d = 21,3985	21,4312	21,4336	21,4403
Platin-Iridium . .	d = 21,3150	21,3309	21,4766	21,4938
Nickel	d = 8,8273	8,8412	8,7599	8,8440

Es nimmt also beim Tordieren das spez. Gewicht ab, um nach dem Ausglühen wieder zu steigen. Die Unterschiede, die zwischen ausgeglühtem Draht nach dem Ziehen und nach dem Tordieren vorhanden sind, werden wohl dadurch bedingt, dass die beim mechanischen Bearbeiten auftretenden Strukturänderungen nicht ganz rückgängig gemacht wurden. Zwischen den tordierten Drähten und den ausgeglühten zeigen sich Potentialdifferenzen. Erstere zeigen eine geringere Verdampfungsgeschwindigkeit als letztere.

5. Schlussfolgerungen.

Zur Erklärung der Veränderlichkeit der Dichte von Metallen kann man die Maxwellsche Anschauung heranziehen, dass die Atome sich aus (relativ) grossen Entfernungen anziehen, bei sehr kleinen Abständen aber abstossen. Bei sehr starkem Druck würden also die Atome so nahe aneinandergerückt, dass die Repulsivkraft zu wirken beginnt. Unter diesen Umständen gehen die Metalle in einen „amorphen" Zustand über, der auch nach Aufhören des Druckes nicht sofort verschwindet. Beim Erhitzen tritt wieder kristallinische Struktur auf. Die Dichteunterschiede sind z. T. also wenigstens durch Übergang des amorphen in den kristallinischen Zustand bedingt.

Während Spring annimmt, dass die durch Druck bedingten molekularen Umwandlungen langsam von selbst zurückgehen, sind die Verff. der Ansicht, dass die durch mechanische Einwirkungen hervorgerufenen Änderungen dauernd seien. Demnach würde es sich um allotrope Modi-

fikationen handeln, die durch mechanische Einflüsse zustande kommen; denn der Retgerssche Grundsatz: „Absolut reine kompakte Substanz kann nur ein spez. Gew. zeigen" muss unbedingt bestehen bleiben.

Mit diesem kurzen Auszuge ist der Inhalt der Arbeit nicht erschöpft; denn das tabellarische Zahlenmaterial, das einen tieferen Einblick in die Änderungen des spez. Gewichts erlaubt, musste natürlich hier fortfallen.

Koppel.

Stöchiometrie.

1588. **Baxter,** G. P. and **Hines,** M. A. — *„A Revision of the Atomic Weight of Cadmium. Preliminary Paper. — The Analysis of Cadmium Chloride."* Jour. Amer. Chem. Soc., 27, p. 222—231, 1905.

Ist bereits nach der deutschen Publikation in d. ZS. f. anorg. Chem. referiert (Ref. No. 1407). Rudolphi.

1589. **Richards,** Theodore W. — *„The Significance of Changing Atomic Volume. IV. — The effects of chemical and cohesive internal pressure."* Proc. Am. Acad., Vol. 39, p. 581 &c., ZS. f. physik. Chem., Bd. 49, p. 15—40.

In this paper the following conclusions, based upon new data of known accuracy, are attained:

1. Among compounds of lithium, sodium, potassium, chlorine, bromine, and iodine, it is shown that in every case the compound of a more compressible element is formed with a greater decrease of volume than the compound of a less compressible element, other conditions being equal.
2. From a study of data concerning the chlorides of silver, the chlorides and bromides of zinc and cadmium, and carbon bisulphide, it is shown that the more volatile the substance (i. e. the slighter its cohesive attraction), the greater is the molecular volume, other conditions being equal.
3. It is pointed out that a given change in chemical energy produces a smaller change of volume than the same change of cohesive energy produces.
4. These typical facts are explained by the assumption that both chemical affinity and cohesive attraction exert a compressing effect upon solid or liquid substance, and that the chemically tied part of each atom is more compressed than that which is subject only to cohesive pressure.
5. Polymerization and crystallization are shown to be capable of causing irregularities. The cases of water and tin are discussed in detail as types, and it is shown that there is nothing in these cases contradictory to the explanation given above.
6. From the comparison of many isomeric organic compounds, it is shown that the explanation covers also their relations of densities, compressibilities, and boiling points, including even some of the apparent irregularities in those relations. Thus is shown the reason why additive molecular volumes are obtained only when, of two liquids, the less volatile (i. e. the more cohesive) is heated to a higher temperature.
7. It is suggested that these varying intensities of internal pressure are adequate to explain the variety of other physical properties, such as tenacity and malleability.

8. These considerations, by accounting numerically in detail for most of the irregularities in the more obvious facts discussed in previous papers, afford increased evidence as to the significance of changing atomic volume, and increased support for the theory of compressible atoms. Author.

1590. Traube, J. — *„Über den Raum der Atome. Die Theorien von Th. W. Richards und mir.“* Verhandl. der. d. phys. Ges., 7, p. 199 bis 214, 1905.

Eine knappe Zusammenstellung der bekannten in zahlreichen Abhandlungen niedergelegten Ansichten des Verf. über diesen Gegenstand.

Behandelt werden die Gültigkeit der modifizierten Gasgesetze für alle drei Aggregatzustände, das Eigenvolumen und das Covolumen der Atome, der Innenraum und der Aussenraum der Atome, der gebundene und der freie Äther.

Zugleich eine polemische Schrift gegen einzelne von Th. W. Richards über dasselbe Thema veröffentlichte Ansichten (ZS. f. phys. Chem., 40, 42, 49) und um die Priorität des Verf. zu wahren in vielen auch von Richards behandelten Fragen. D'Ans.

1591. Drucker, Karl. — *„Studien an wässrigen Lösungen aliphatischer Säuren.* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 641—704, 1905.

Es werden zunächst neue Beobachtungen über Oberflächenspannung, spez. Volumen und Kompressibilität von Gemischen aus Wasser und Fettsäuren mitgeteilt. Untersucht wurden die normalen Säuren bis zur Valeriansäure aufwärts, ferner die drei Chlorderivate der Essigsäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure. Die Oberflächenspannung wurde aus Steighöhen ermittelt, die Dichte mittelst des Pyknometers. Die Kompressibilität wurde bis zu 300 Atmosphären unter Anwendung der Methode von Richards und Stull bestimmt. Versuchstemperaturen waren 25° und 35°.

Im theoretischen Teile wird der Begriff der „scheinbaren“ kritischen Grössen eingeführt. Die scheinbare kritische Temperatur berechnet man aus der Eötvösschen Funktion durch Division mit 2,12 (und Addition der Versuchstemperatur). Bei „normalen“ Stoffen ist sie von der Versuchstemperatur unabhängig und identisch mit der experimentell gefundenen wahren kritischen Temperatur, bei anderen dagegen eine Temperaturfunktion. Analog definieren sich die anderen kritischen Daten. Die aus diesen weiter berechneten van der Waalsschen Grössen a und b sind dann zwar auch Temperaturfunktionen, spielen aber bei einer bestimmten Temperatur dieselbe Rolle wie bei „normalen“ Stoffen die aus den wahren kritischen Daten gefundenen Konstanten a und b.

Weiterhin wird die Oberflächenspannung von Gemischen nach einer neuen Formel berechnet. Als Resultat ergibt sich, dass das Molargewicht $(H_2O)_3$ oder $(H_2O)_4$ bessere Erfüllung dieser Formel liefert als H_2O. Das gleiche zeigen die Kompressibilitäten.

Kompressibilität und spec. Volum ergeben ferner die bei Bildung des Gemisches auftretende Änderung des Binnendruckes. Es handelt sich dabei, wie schon in anderen Fällen bekannt, um bedeutende Druckänderungen.

Endlich wurde die Binnendruckänderung der Trichloressigsäurelösungen als Korrektionsvariable in das Dissoziationsgesetz eingeführt. Aus dem so erweiterten Gesetze liessen sich Dissoziationsgrade berechnen, die, in das unkorrigierte Gefriergesetz eingeführt, Übereinstimmung mit den kryo-

skopischen Bestimmungen bis zu halbmolaren Lösungen hinauf ergaben. Auch konnte, in Übereinstimmung mit älteren Ergebnissen, gezeigt werden, dass Dichloressigsäure in höheren Konzentrationen gleichfalls nicht mehr streng dem unkorrigierten Massenwirkungsgesetze folgt.

Autoreferat.

1592. **Jones,** Harry C. und **Basset,** H. P. — *„Der Einfluss der Temperatur auf die Kristallwassermenge als Beweis für die Theorie von den Hydraten in Lösung. (Zwölfte Abhandlung.)“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 231—235, 1905.

The authors call attention to the well-known fact that the higher the temperature at which salts crystallize the smaller the number of molecules of water of crystallization. They give a large number of exemples illustrating this general relation, and point out its significance in connection with the theory of hydrates proposed by Jones.

These hydrates are comparatively unstable, and the more unstable the higher the temperature to which they are subjected. This is shown by the fact that most of the water can be removed from such solutions at their boiling-points.

The hydrates being more unstable at the higher temperature would form less readily at these temperatures, and would have less complex composition. Salts would, therefore be able to being with them out of solution less and less water of crystallization the higher the temperature at which the salt crystallized. This conclusion is entirely substantiated by the facts.

The authors point out that this is a new line of evidence in favor of the hydrate theory which they advocate, and for which they have already furnished considerable evidence. Author (Jones).

1593. **Speranski,** A. — *„Über den Dampfdruck der festen Lösungen. 2. Abhandlung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 45—58, 1905.

Der Verf. bestimmt den Dampfdruck einiger isomorphen Mischungen und zieht aus seinen Resultaten den Schluss, dass die Gesetze, die für flüssige Lösungen gelten, auch auf die festen anwendbar sind, und dass die Oberfläche des festen Körpers keine so grosse Rolle spielt, als man es annehmen sollte. A. Geiger.

1594. **Kohlschütter,** V. und **Vogdt,** K. — *„Über feste Lösungen indifferenter Gase in Uranoxyden.“* Chem. Ber., 38, p. 1419—1430, 1905.

Die Verff. berichten über Verhältnisse, die dazu dienen können, als Anschauungsmodell zu dienen für den Zustand in dem Helium, das als Edelgas „Nullwertigkeit“ besitzt, in Uranmineralien vorkommt.

Erhitzt man uransaures Hydroxylamin auf 125°, so tritt eine allmähliche Zersetzung des Hydroxylamins ein in N_2, N_2O, NH_3 und H_2O. Von diesen Zersetzungsprodukten entweichen Wasser und Ammoniak, während N_2 und N_2O so gut wie quantitativ gelöst bleiben.

Man muss annehmen, dass es sich hier um feste Lösungen handelt, aus denen, wie der Versuch lehrt, die Gase entweichen, wenn man sie mit Säuren behandelt, indem sich das Lösungsmittel, die Uransäure, löst.

Der Umstand, dass ein Gleichgewichtszustand nicht erreicht werden kann, erklärt sich folgendermassen:

Nicht Uransäure selbst, sondern deren Hydrate sind Lösungsmittel für N_2 und N_2O. Will man diese Gase lösen, ist bei niederer Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit im festen Lösungsmittel zu gering. Steigert

man diese durch Temperatursteigerung wird viel rascher das Urantrioxyd entwässert und durch diese Veränderung für erwähnte Gase nicht mehr aufnahmefähig.

Ganz analoge Verhältnisse sind im Cleveit, einem heliumführenden Mineral zu beobachten.

Die Verff. schliessen, dass nur wasserhaltige Uranmineralien Helium enthalten dürften und weiter, dass Helium, analog wie N_2 in N_2O in Urantrioxyd, nicht durch abnorme Drucke und Temperaturen von aussen in die Mineralien gekommen sei, sondern in deren Innern gebildet worden sei.

R. Kremann.

1595. Friedheim, C. — *„Über sogenannte feste Lösungen indifferenter Gase in Uranoxyden.“* Chem. Ber., 38, p. 2352—2359, 1905.

Kohlschütter und Vogdt fassen den durch vorsichtiges Erhitzen der Hydroxylaminverbindung der Uransäure, nach Verf. von der Konstitutionsformel:

$$NO_2\Big\langle\begin{matrix}O \cdot NH_3 \cdot OH\\ O \cdot NH_3 \cdot OH,\end{matrix}$$

durch Wasseraustritt erhaltenen Körper als feste Lösung von Stickstoff und Stickstoffoxydul in Uransäure auf und halten eine andere Erklärung für ausgeschlossen (vgl. vorsteh. Referat).

Die hier einschneidende Tatsache, dass genanntes Präparat mit verdünnten Säuren irreversible Stickstoff und Stickoxydul abscheidet, will Verf. auf strukturchemischem Wege erklären, indem er dasselbe als Anhydrid der oben erwähnten Hydroxylaminverbindung von der Konstitutionsformel:

$$NO_2\Big\langle\begin{matrix}ONH_3\\ ONH_3\end{matrix}\Big\rangle O$$

auffasst.

Dieser Körper vermag beim Behandeln mit Säuren nicht wieder die Elemente des Wassers zu addieren und in ein Gemenge von Uranylsalz und Hydroxylaminsalz überzugehen, sondern zerfällt nach folgendem Schema:

$$NO_2\Big\langle\begin{matrix}ONH_3\\ ONH_3\end{matrix}\Big\rangle O + H_2SO_4 = NO_2\Big\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\Big\rangle SO_2\Big\langle\begin{matrix}HONH_3\\ HONH_3\end{matrix}\Big\rangle O.$$

Der letztere Körper ist unbeständig: zuerst spaltet sich Wasser ab:

$$\begin{matrix}HO \cdot NH_3\\ HO\,NH_3\end{matrix}\Big\rangle O - 2\,H_2O = \begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\Big\rangle O.$$

Dies ist als das unbekannte Anhydrid des Hydroxylamins aufzufassen, das gleichfalls unbeständig sofort in Stickstoff, Stickoxydul, Ammoniak, Wasserstoff und Wasser zerfällt.

$$2\left[\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\Big\rangle O\right] = N + N_2O + NH_3 + H_3 + H_2O.$$

Wenn auch Kohlschütter und Vogdt Wasserstoff nicht gefunden hatten, so zeigt der Verf., dass dieser Widerspruch ein nur scheinbarer ist und neben der Kohlschütterschen Auffassung noch eine strukturchemische möglich ist.

R. Kremann.

1596. Kohlschütter, V. und **Vogdt,** K. — *„Über feste Lösungen indifferenter Gase in Uranoxyden. II.“* Chem. Ber., 38, p. 2992—3002, 1905.

Entgegen der von Friedheim (siehe vorsteh. Referat) als möglich hingestellten Annahme, dass der durch Erhitzen von der Hydroxylaminverbindung der Uransäure durch Wasseraustritt erhaltene Körper ein Anhydrid der Hydroxylaminverbindung sei, das sekundär in die von Kohlschütter und Vogdt erhaltenen Zersetzungsprodukte beim Behandeln mit Säuren zerfällt, halten die Verff. an der Annahme fest, dass in genanntem Körper N_2 und N_2O neben Uransäure fertig gebildet vorliegen.

Es ist deshalb die Annahme irgend einer unbekannten Hydroxylaminverbindung zu verwerfen und die vorhandenen Verhältnisse nur mit der Annahme einer festen Lösung in dem früher von den Verff. (siehe Bd. II, Ref. No. 1594) dargelegten Sinne in Einklang zu bringen. R. Kremann.

1597. Walden, P. — *„Über das Drehvermögen optisch-aktiver Körper.“* (Vortrag gehalten vor der deutschen chemischen Gesellschaft am 3. Dec. 1904.) Chem. Ber., Bd. 38, p. 345—409, 1905.

Nach einer kurzen historischen Einleitung kommt der Verf. auf das allmähliche Bekanntwerden von den Faktoren zu sprechen, die die Ungültigkeit des Biotschen Satzes

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d} = \text{Konst.}$$

erwiesen.

Der Weg den der Vortragende zur Vorführung derselben wählt, ist der, dass an Hand verschiedener optisch aktiver Typen der Zusammenhang zwischen chemischer Ursache und der optischen Wirkung zu erkennen und dann auf physikalischem Gebiet die verschiedenen Einflüsse auf das Drehungsvermögen auf möglichst wenige und allen Einflüssen gemeinsame Ursachen zurückzuführen versucht wird.

Was chemische Beeinflussung des Drehungsvermögens anlangt, so wird zunächst des Drehungsvermögens in homologen Reihen gedacht und darauf hingewiesen, dass es einige homologe Reihen gibt, in denen mit steigendem Molekulargewicht das Drehungsvermögen bis zu einem Maximum zunimmt, um dann konstant zu bleiben. Es gibt aber auch Reihen in denen Abnahme nach erreichtem Maximum eintritt, ferner solche, in denen sofortige Konstanz und solche, in denen Abfall des Drehungsvermögens vom ersten Gliede an eintritt.

Nun erwähnt der Vortragende der Guyeschen Ansicht, der Wirkung der Massen der am asymmetrischen Kohlenstoff hängenden Substituenten, die heute wohl als unrichtig betrachtet werden muss, in ihrer Art aber zu reichlicher Forschung angeregt hatte. Nach Erwähnung der optischen Superposition, kommt der Verf. darauf zu sprechen, dass die grössten Verschiebungen im Drehungsvermögen resultieren, wenn gewisse hydroxylhaltige Verbindungen mit bestimmten anorganischen Körpern gekuppelt werden, wobei

1. entweder komplexe Verbindungen oder
2. Halogenderivate resultieren, deren optische Eigenschaften und Assymmetriegrad tiefgehend modificiert wird.

Überblickt man nunmehr das gesamte Material über die Beeinflussung der Drehung, so muss man den allgemeinen Schluss ableiten, dass jede chemische Einwirkung das Drehungsvermögen sichtbar beeinflusst, wobei Grösse und Form dieser Beeinflussung bedingt werden sowohl durch die Konstitution der aktiven Molekel als auch durch den chemischen Charakter des reagierenden Körpers.

Nun bespricht der Vortragende die verschiedenen physikalischen Einflüsse, die das Drehungsvermögen ändern, wie Einfluss der Temperatur der Wellenlänge des Lichtes, des Lösungsmittels und der Zeit.

Was die Erklärungsversuche für diese Veränderlichkeit anlangt, so liegen eine Reihe ad hoc gemachter Hypothesen vor, deren jede jedoch nur einen bestimmten Einfluss in Betracht zog. Biot stellte als Erster allgemeinere Hypothesen auf nach der

1. die aktive Substanz eine Veränderung in ihrer ursprünglichen Konstitution erfahren hat;
2. dass unter Beibehaltung derselben, sie mit dem Lösungsmittel gemischte Molekulargruppen gebildet hat, welche dadurch Rotationskraft erlangt haben;
3. als dritte Ursache wurde auch die Möglichkeit der Bildung von Doppelmolekülen diskutiert.

Alle diese Hypothesen fanden ihre Freunde und ihre Feinde, sie wurden bezüglich einzelner Erscheinungen bald bejaht, bald negiert, und mancherlei Ausgestaltung unterworfen. Vor allem trat die oft diskutierte Vereinigung der Lösungsgenossen immer mehr in den Hintergrund, und an ihre Stelle rückten Fragen vor, die einen Zerfall der aktiven Molekel als Ursache des Rotationsphänomens wahrscheinlich zu machen suchten. Wenn wir nun die in neuester Zeit von Abegg wieder vertretene Ansicht, dass der Lösevorgang ein chemischer sei, zugrunde legen, so können wir eben annehmen, dass der gelöste und in unserem Fall aktive Stoff mit dem Lösungsmittel Reaktionen eingeht, die zu Gleichgewichten führen, die je nach Konzentration, Temperatur, Zeit und Art des Lösungsmittels verschieden sind.

Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass sich die Lösungsmittel nach ihrer Grösse der Beeinflussung der Drehung optisch aktiver gelöster Substanzen in eine Reihe ordnen lassen, an deren einen Seite C_2S an deren anderen C_6H_6 steht, die einen Parallelismus zeigt mit der Reihenwirkung anderer charakteristischer Molenergien derselben Lösungsmittel, vor allem mit der Nernstschen Dielektrizitätskonstante. R. Kremann.

Chemische Mechanik.

1598. Plotnikow, J. — *„Über eine Gesetzmässigkeit in der chemischen Dynamik.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 603—608, 1905.

1599. Auerbach, Fr. — *„Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur.“* ZS. f. Elektroch., Jahrg. XI, Heft 20, p. 296—297, 1905.

1600. Plotnikow, J. — *Über die Beziehung zwischen der logarithmischen Temperaturkonstante und der Wärmetönung. Antwort an Herrn Fr. Auerbach.“* ZS. f. Elektroch., Jahrg. XI, Heft 25, p. 390—391.

1601. Auerbach, Fr. — *„Reaktionsgeschwindigkeit, Gleichgewicht und Temperatur.“* ZS. f. Elektroch., Jahrg. XI, Heft 27, p. 433.

1602. Plotnikow, J. — *„Über die Beziehung zwischen der logarithmischen Temperaturkonstante und der Wärmetönung. (Nachtrag zu meiner Abhandlung Heft 25).“* ZS. f. Elektroch., Jahrg. XI, Heft 27, p. 434.

Pl. stellt für die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur die empirische Gleichung auf

$$\frac{dk}{dt} = \alpha k.$$

Der durch Integration für die neue Konstante a gefundene Wert wird durch Nachrechnung einiger Literaturbeispiele als richtig bewiesen. Ein ähnliches

Gesetz soll für die Änderung des Gleichgewichts gelten. Nach A. lässt sich obige Formel nicht in Einklang bringen mit van't Hoffs Formel für die Änderung des Gleichgewichts. Diese ist allgemein gültig, während die (übrigens nicht neue) Formel von Pl. nur für kleine Temperaturintervalle gilt. Auch die Annahme, die Pl. macht, um den Widerspruch zu beseitigen, und die Ableitung dieser Annahme aus van't Hoffs Gesetz wird von A. angegriffen. In der letzten Abhandlung zieht Pl. seine Behauptungen teilweise zurück, doch bleiben einige Widersprüche ungeklärt. Das einzig neue: das aus dieser Polemik als bleibend vermerkt werden kann, ist, dass die rein empirische Formel

$$\frac{d \ln k}{dt} = \text{const}$$

allgemeiner gilt, als man bisher annahm. A. Geiger.

1603. van Laar, J. J. — „*Ein genauer Ausdruck für den Verlauf der spinodalen Kurven und von ihren Faltenpunkten bei allen Temperaturen im Falle von binären Gemischen normaler Körper.*" Versl. K. Akad. Wet. Amsterdam, 5. April 1905, p. 685—696; Proc. ibid., 25. Mai 1905, p. 646—657.

1604. van Laar, J. J. — „*Über den Verlauf der Faltenpunktskurven bei binären Gemischen normaler Körper.*" Versl. K. Akad. d. Wet., Amsterdam, 7. Juni 1905, p. 14—29; Proc. ibid., 21. Juni 1905, p. 33 bis 48.

Auf Grundlage der van der Waals'schen Zustandsgleichung mit

$$b = (1 - x)b_1 + xb_2 \text{ und } a = [(1 - x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}]^2,$$

so dass die Berthelot'sche Beziehung $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ als erfüllt vorausgesetzt wird, wurde die genaue Gleichung der Faltenpunktskurve zum ersten Male hergeleitet.

Für die hintereinander folgenden spinodalen Kurven wurde gefunden:

$$RT = \frac{2}{v^3}[x(1 - x)\lambda^2 + a(v - b)^2] \quad (1),$$

wenn $\lambda = \alpha v - \beta\sqrt{a}$, $\alpha = \sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}$ und $\beta = b_2 - b_1$ ist.

Für die v,x-Projektion der Faltenpunktskurve wird dann weiter gefunden:

$$x(1 - x)\lambda^3[(1 - 2x)v - 3x(1 - x)\beta] +$$
$$+ \sqrt{a}\,(v - b)^2[3x(1 - x)\lambda(\lambda - \beta\sqrt{a}) + a(v - b)(v - 3b)] = o \quad (2).$$

In dem zweiten Aufsatz wird sodann diese letztere Gleichung weiter diskutiert.

Zwei Fälle können auftreten, je nachdem das Verhältnis Θ der beiden kritischen Temperaturen grösser oder kleiner ist als 2,89. (falls nl. $b_1 = b_2$, was bei der Diskussion der Einfachheit halber vorausgesetzt wurde).

Ist $\Theta > 2{,}89$, so tritt bei Gemischen normaler Körper der Fall auf, welcher bis jetzt nur bei Gemischen, wo mindestens eine der Komponenten anomal ist, beobachtet wurde. Der Fall nl, dass die Faltenpunktskurve nicht von der niedrigeren kritischen Temperatur C_1 direkt nach der höheren C_2 läuft, sondern von der ersten nach dem Punkte A, wo $x = o$, $v = b$. Eine zweite Faltenpunktskurve läuft von der höheren kritischen Temperatur nach dem Punkte C_0, wo T in der Ebene $v = b$ Maximum wird (bei

$b_1 = b_2$ ist das Maximum bei $x = 1/_2$, in anderen Fällen ist das Maximum nach der Seite des kleineren Molekularvolums verschoben). Das ist also der Fall des Haupttypus I (siehe Ref. No. 1534), wie u. a. bei $C_2H_6 + CH_3OH$, $SO_2 + H_2O$, Äther $+ H_2O$ beobachtet wurde.

Ist aber zweitens $\Theta < 2{,}89$, so tritt der normale Fall auf (Haupttypus III), wo eine Faltenpunktskurve sich von C_1 nach C_2 hinstreckt, und wozu auch wieder eine zweite gehört, jetzt von A nach C_0.

Beide Fälle gehen bei $\Theta = 2{,}89$ ineinander über, und die beiden Faltenpunktskurven schneiden sich dann in einem Doppelpunkte, welcher Punkt berechnet wird.

Auch die Möglichkeit des Auftretens des Haupttypus II (Triäthylamin $+ H_2O$, etc.) wird schon bei Gemischen normaler Körper für möglich erachtet, jedoch wird nicht weiter darauf eingegangen.

Schliesslich wurden die p,T-Projektionen der Faltenpunktskurven entworfen, wobei sich u. a. zeigte, dass beim Haupttypus II die zwei Endpunkte R_1 und R'_2 der Faltenpunktskurven C_1R_1 und $C_2R'_2$ Umkehrpunkte sind, verbunden durch eine dritte Kurve $R_1R'_2$. (v. d. Waals hatte sich diesen Verlauf fliessend gedacht, ist aber nachher darauf zurückgekommen).

Für nähere Details sowie für das Auftreten der Dreiphasengleichgewichte sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Autoreferat.

1605. van Laar, J. J. — *„Die molekulare Erhöhung der niedrigeren kritischen Temperatur eines binären Gemisches normaler Komponenten."* Versl. K. Akad. Wet. Amsterdam, 14. Juli 1905, p. 108—116; Proc. ibid., 12. Aug. 1905, p. 144—152.

Wird in der Gleichung (2) (siehe Ref. No. 1604) b_1 nicht mehr $= b_2$ vorausgesetzt, so kann man jetzt auch die genaue Formel aufstellen für den Anfangsverlauf der Faltenpunktskurve bei C_1. Van't Hoff meint, dass $\Delta = \frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right) =$ Konst. = ca. 3 sei, doch zeigte ich schon in einer früheren Mitteilung (Chem. Weekbl. [2], No. 14 (8. April 1905), p. 223 bis 229), dass, wenn die kritischen (Faltenpunkts-)Temperaturen des Gemisches angenähert mit den Temperaturen des Zusammenfallens der Inflexionspunkte der hintereinander folgenden ψ-Kurven identifiziert werden, die Formel gilt:

$$\Delta = 2\sqrt{\Theta\varphi} - (1 + \varphi),$$

wenn $\Theta = \frac{T_2}{T_1}$ und $\varphi = \frac{b_2}{b_1}$.

In Wirklichkeit ist jedoch diese Identifizierung nicht erlaubt. In den meisten Fällen ist die Abweichung gross. Mit Hilfe der genannten Gleichung (2) wird nun hergeleitet, dass die genaue Formel lautet:

$$\Delta = [2\sqrt{\Theta\varphi} - (1 + \varphi)] + {}^9/_4\,[(\sqrt{\Theta\varphi} - 1) - {}^1/_3(\varphi - 1)]^2, \quad \text{(a)}$$

oder wenn die Grösse $\pi = \frac{p_2}{p_1}$ wird eingeführt ($\Theta = \varphi\pi$):

$$\Delta = \frac{\Theta}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{\Theta}{\sqrt{\pi}}\left({}^3/_2 - {}^1/_2\sqrt{\frac{1}{\pi}}\right)^2 - 1\right] \quad \text{(b)}.$$

Liegt, wie dies oft der Fall ist, π in der Nähe von 1, so ergibt sich die einfache Formel

$$\Delta = \Theta(\Theta - 1) \quad \text{(c)},$$

während die angenäherte Formel einfach $\Delta = \Theta - 1$ ergeben würde.

Ich zeigte weiter, dass die Experimente von Centnerszwer (ZS. f. Ph. Ch., 46, p. 427—501, 1903) und diejenigen von Büchner (Habilitationsschrift, Juni 1905, p. 125—130) mit dieser neuen Formel in guter Übereinstimmung stehen, ohne dass man das Molekulargewicht des SO_2 oder des CO_2 (welche als Lösungsmittel dienten) zu verdoppeln braucht, wie es bei der ursprünglichen Formel $\Delta = \Theta - 1$ der Fall war, um Übereinstimmung mit dem Experiment zu erhalten.

Aus (c) ist leicht ersichtlich, dass Θ nur dann $= 3$ ist (van't Hoff), wenn Θ zufälligerweise in der Nähe von 2,3 sich befindet. Und das war bei den Versuchen von Centnerszwer und Büchner mit den meisten der in SO_2, NH_3 und CO_2 gelösten Substanzen in der Tat der Fall.

Autoreferat.

1606. Visser, A. W. — „*Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht in homogenen Systemen und deren Anwendung auf Enzymwirkungen.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 257—309, 1905.

Der Verf. leitet für die Umwandlungsgeschwindigkeit mono-, bi- und trimolekularer Reaktionen, die bei bestimmter Temperatur im homogenen System verlaufen und zu einem Gleichgewichtszustande führen, Formeln ab, die ausser der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit noch zwei andere Konstante enthalten, die die Anfangs- und Endkonzentration des sich umwandelnden Systems darstellen.

Bei Anwendung dieser Formeln auf die Bildung von Glukose- und Galaktoseureid, zeigt sich gute Übereinstimmung des Experimentes und der Theorie, bei Mannoseureid konnte jedoch nicht entschieden werden, ob eine bi- oder eine trimolekulare Reaktion vorliegt, da für beide Fälle Konstanz der Reaktionskoeffizienten auftrat. Bei der Spaltung von Saccharose durch Invertase und von Salizin durch Emulsin erhielt der Verf. für erstere Umwandlung stets zunehmende, für letztere stets abnehmende Reaktionskoeffizienten.

Der Verf. entwickelt „Intensitätsformeln“, die einen Ausdruck geben für die Stärke der Wirkung der Enzyme.

Der Verf. kommt zum Schluss, dass die Wirkung der Enzyme, Invertase und Emulsin sich vollständig dem Massenwirkungsgesetz anschliessen. Die bekannte Forderung für die Charakteristik eines Katalysators, dass er das Gleichgewicht nicht ändert, sondern nur die Erreichung desselben beschleunigt, findet sich auch hier. Nach dem Verf. kommt man zum gleichen Anfangs- und Endzustand, welche Enzymkonzentration und damit Enzymintensität immer wir wählen.

Henris Hypothesen, auf deren Grund er Reaktionsgleichungen ableitet, sind nicht richtig, weil sich mit deren Hilfe zeigen lässt, dass der im Gleichgewicht nicht an Saccharose und Invertzucker gebundene Teil des Enzyms konstant ist, während nach Verf. die Konzentration des Enzyms sich ändert und die Konzentration der Saccharose sich nicht ändert. Dass die Intensität der Invertase mit der Steigerung der Menge sowohl von Invertzucker als auch von Saccharose kleiner wird, ist leicht verständlich. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit der Saccharosespaltung beträgt 2. Das Gleichgewicht ändert sich mit der Temperatur nur wenig, was mit dem geringen kalorischen Effekt der Reaktion im besten Einklang steht.

Die reversiblen Reaktionen zwischen Glukose und Fruktose und zwischen Glukose und Saligenin gehen sehr langsam vor sich und brauchen mehrere Wochen, wie die Theorie es verlangt. R. Kremann.

1607. Kremann, R. — *„Über Esterverseifung in heterogenen Systemen."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 558—560, 1905.

Der Verf. hatte die Anschauung vertreten, dass die Esterverseifung im heterogenen System im wesentlichen ein Auflösevorgang sei.

Goldschmidt (ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 430) wendete sich gegen diese Auffassung, indem er hervorhob, dass man denn doch einen Verseifungsvorgang messe.

Der Verf. versucht zu zeigen, dass ein prinzipieller Unterschied zwischen Goldschmidt und seiner Auffassung nicht besteht. Es wird ebensoviel Ester, als in der Zeiteinheit verseift wird, wieder gelöst, wenn für gute Durchmischung gesorgt ist; es wird also hier der Auflösevorgang mit dem Verseifungsvorgang identisch.

Natürlich gilt dies nur insolange als inhomogenes System zurecht besteht. Denken wir uns z. B. den Ester so fein verteilt in einem Medium von grossem Raume, dass wir kaum mehr von einer Inhomogenität sprechen können, dann gilt obige Anschauung natürlich nicht mehr, die Verseifung erfolgt normal nach dem Reaktionsgesetz zweiter Ordnung.

Autoreferat.

1608. Dixon, H. B. — *„Über Explosionswellen."* Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin am 27. Mai 1905. Chem. Ber., 38, p. 2419—2496, 1905.

Der Vortragende weist hin auf die Unrichtigkeit der Annahme Bunsens, nach der bei Explosion eine diskontinuierliche Verbrennung eintritt, in der Art, dass bei der explosiven Verbrennung eines Gemenges von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Sauerstoff, die gebildeten Mengen von Wasserdampf und Kohlensäure nicht proportional mit der relativen Quantität des vorhandenen Wasserstoffs und Sauerstoffs variierten, sondern sich das Verhältnis von H_2O zu CO_2 in plötzlichen Sprüngen von einem einfachen Verhältnis 1 : 1 zu einem anderen 1 : 2 ändert.

Nach Beobachtungen des Verf. gilt auch für explosive Reaktionen immer das Massenwirkungsgesetz. Wie viel von den Gasen immer genommen wird, immer wird dasselbe Gleichgewicht erreicht. Auch die Annahme Bunsens, dass bei bestimmter hoher Temperatur ein Teil des Gases verbrennt, und ein weiterer Teil erst nach Abkühlung auf eine bestimmte Temperatur, also Annahme einer sprungweisen Verbrennung, sind irrtümlich, ebenso wie der Satz, dass die Geschwindigkeit, mit welcher sich eine Flamme ausbreitet, synchron ist mit der Erreichung der maximalen Temperatur und vollständigen Verbrennung.

Im Verlaufe seiner Ausführungen kommt Verf. auf die Wirkung kleiner Mengen Wasserdampf zu sprechen, die in den meisten Fällen vorhanden sein müssen, damit Explosion eintritt und die sich an diese Notwendigkeit knüpfenden Theorien.

Die Messungen über die Explosionsgeschwindigkeit in Gasen führen den Verf. zum Schluss, dass die Art der Wellenfortpflanzung der Schallwellen und Explosionswellen gleichartig ist, vor allem der Umstand, dass inerte Gase denselben verzögernden Einfluss ausüben proportional ihrer Dichte und ihrem Volumen, sowohl bei Schallwellen als bei Explosionswellen.

Die Fortpflanzung der Flamme bei der Explosion beobachtete der Verf. mittelst photographischer Aufnahmen, aus denen folgt, dass in den Anfangsstadien sich die Flamme langsam fortbewegt und nur von kleiner Intensität

ist, erst in der Detonationswelle entwickelt sich die Verbrennung mit intensiver Schnelligkeit.

Man kann die Explosionswelle auf eine im Anfangsstadium befindliche Flamme stossen lassen, man kann ferner die Welle durch bereits brennende Gase durchgehen sehen ohne irgendwelche merkbare Veränderung ihrer Geschwindigkeit oder Intensität. Aus dieser Tatsache und aus dem Studium der reflektierten Wellen folgt, dass die Verbrennung nicht vollständig sein kann, obwohl die Flamme die Gase gänzlich durchfahren hat, wenn solche intensive Wellen die Gase noch durchkreuzen können. Hieraus leitet sich eben die Unrichtigkeit der letzten der eingangs erwähnten Annahmen Bunsens ein.

Die beobachteten „sekundären" Wellen bei der Explosion sind durch Reflexion von Schallwellen in den brennenden Gasen veranlasst.

R. Kremann.

Thermochemie.

1609. Lagerlöf, Daniel. — „*Antwort an Herrn Julius Thomsen hinsichtlich seiner Beurteilung (Januar 1905) meiner thermochemischen Studien*" J. prakt. Chem., Bd. 72, p. 80—104, 1905.

Der Verf. hält seine Kritik der Thomsenschen Arbeiten vollkommen aufrecht und sucht in ausführlichen rein mathematischen Darlegungen die Kritik seiner eigenen Studien durch Thomsen zu entkräften. Eine absolute Entscheidung kann nach ihm erst durch Inanspruchnahme einer geeigneten elektrochemischen Hypothese gegeben werden. Fortschritte auf dem Gebiet der Thermochemie sind nach der Meinung des Verfs. bei Annahme der Thomsenschen allgemeinen Theorie der Verbrennungs- und Bildungswärme nicht möglich.

H. Grossmann.

1610. Thomsen, Julius. — „*Herrn Daniel Lagerlöfs Antwort.*" Journ. f. prakt. Chem., 72, p. 441—442, 1905.

Sehr scharfe Erwiderung auf die letzten Ausführungen Lagerlöfs (Journ. f. prakt. Chem., 72, p. 80—104, 1905), in welcher die ganze nur „am Schreibtisch" gemachte thermochemische Arbeit Lagerlöfs als vollkommen wertlos erklärt wird.

H. Grossmann.

1611. Bose, Emil. — „*Bemerkungen über Julius Thomsens Messungen der Mischungswärmen von Säuren.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 548 bis 553, 1905.

Der Verf. hat die experimentellen Daten Julius Thomsens über Mischungswärmen von Säuren einer eingehenden Neuberechnung unterzogen, respektive für einige der untersuchten Substanzen zum ersten Male die molekulare Mischungswärme in geschlossener Form dargestellt. Aus den so erhaltenen Formeln lassen sich alsdann mit Leichtigkeit Formeln für die differentiale Verdünnungswärme in ihrer Abhängigkeit vom Prozentgehalt der Mischung gewinnen.

Die beiden folgenden Tabellen stellen die erhaltenen Resultate dar. Es bedeutet X jederzeit den Prozentgehalt an Wasser in der betreffenden Mischung. Y die molekulare Mischungswärme und dy/dx die differentiale Verdünnungswärme.

Die Angaben für Schwefelsäure sind eingeklammert, weil es nur mit unbefriedigender Genauigkeit möglich ist, sämtliche Werte in einer Formel darzustellen.

Tabelle I. Molekulare Mischungswärmen.

Name der Säure	Wärmetönung y als Funktion des Wassergehalts x
Chlorwasserstoffsäure	$y = 252{,}28808\,x - 0{,}09894092\,x^2 - 0{,}006995567\,x^3$
Bromwasserstoffsäure	$y = 643{,}34335\,x - 7{,}344342\,x^2 + 0{,}02919380\,x^3$
Jodwasserstoffsäure	$y = 760{,}4683\,x - 10{,}130416\,x^2 + 0{,}044749136\,x^3$
Ameisensäure	$y = 10{,}8022\,x - 0{,}208496\,x^3 + 0{,}00115075\,x^3$
Essigsäure	$y = -12{,}02317\,x + 0{,}225568\,x^2 - 0{,}000691124\,x^1$
Phosphorsäure	$y = 129{,}24475\,x - 1{,}1720324\,x^2 + 0{,}0041839551\,x^3$
Salpetersäure	$y = 172{,}70321\,x - 1{,}128557\,x^2 + 0{,}001472092\,x^2$
Schwefelsäure	$(y = 484{,}95317\,x - 5{,}530611\,x^2 + 0{,}02446320\,x^3)$.

Tabelle II. Differentiale Verdünnungswärmen.

Name der Säure	Wärmetönung beim Hinzubringen von 1 Gramm-Molekül = 18,02 Gramm Wasser zu einer unendlich grossen Menge Lösung, die x Gewichtsprozente Wasser enthält
Chlorwasserstoffsäure	$\frac{dy}{dn} = (1{,}2464 - 0{,}0009775\,x - 0{,}00010368\,x^2)\,(100 - x)^2$
Bromwasserstoffsäure	$\frac{dy}{dn} = (1{,}4348 - 0{,}032755\,x + 0{,}00019530\,x^2)\,(100 - x)^2$
Jodwasserstoffsäure	$\frac{dy}{dn} = (1{,}0723 - 0{,}028568\,x + 0{,}00018929\,x^2)\,(100 - x)^2$
Ameisensäure	$\frac{dy}{dn} = (0{,}04234 - 0{,}001635\,x + 0{,}00001352\,x^2)\,(100 - x)^2$
Essigsäure	$\frac{dy}{dn} = (-0{,}04007 + 0{,}001353\,x - 0{,}00000622\,x^2)\,(100 - x)^2$
Phosphorsäure	$\frac{dy}{dn} = (0{,}23782 - 0{,}0043131\,x + 0{,}000023096\,x^2)\,(100 - x)^2$
Salpetersäure	$\frac{dy}{dn} = (0{,}49392 - 0{,}0064542\,x + 0{,}000012630\,x^2)\,(100 - x)^2$
Schwefelsäure	$\left(\frac{dy}{dn} = (0{,}89231 - 0{,}020352\,x + 0{,}00013504\,x^2)\,(100 - x)^2\right)$

Autoreferat.

1612. Schwalbe, G. — *„Über die beim Benetzen pulverförmiger Körper, insbesondere von Sand, mit Wasser auftretende Wärmetönung, sowie Untersuchungen über das Verhalten von Wasser unter 4° bei diesem Vorgange."* Ann. d. Phys., 16, p. 32—45, 1905.

Die Theorie der Eishöhlen, nach welcher die durch Einsickern von Wasser hervorgerufenen Temperaturänderungen des Gesteins die Ursache der Bildung solcher Höhlen sind, veranlasst den Verf. zu einer experimentellen Untersuchung oben bezeichneter Fragen in qualitativer und quantitativer Hinsicht. Die untersuchten Substanzen waren Kieselsäure, Seesand, Ballastsand und Maurersand (Glaspulver ergab keine Reaktionen); die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines Thermoelementes. Die gewonnenen Resultate gibt Verf. in folgenden Sätzen an:

1. Beim Benetzen von Sand oder Kieselsäure mit Wasser entsteht bei Temperaturen über 4° Erwärmung, unter 4° Abkühlung.
2. Die quantitativen Versuche ergeben bei einem bestimmten Mischungsverhältnis ein Maximum der Temperaturänderung. Die grösste entwickelte Wärmemenge wurde beobachtet beim Mischen von 10 g Kieselsäure mit 20 g Wasser bei einer Temperatur von 16,3° C.; sie betrug 6,16 gr-cal.
3. Bei genau 4° tritt beim Benetzen von Kieselsäure oder Sand mit Wasser der Theorie entsprechend (s. unten) keinerlei Temperaturänderung auf.

Gestützt auf Versuche, namentlich von Rose, nimmt der Verf. an, dass an der grossen Oberfläche der Pulver eine Kompression des Wassers stattfindet, und dass die hierfür nötige mechanische Arbeit die Ursache der Wärmetönungen ist. Hieraus erklärt sich dann ohne weiteres, dass bei Wasser über 4° Erwärmung, unter 4° Abkühlung eintreten muss.

Rudolf Schmidt.

Elektrochemie.

1613. Richards, Theodore W. — *„The Relation of the Hypothesis of Compressible Atoms to Electrochemistry."* Trans. Internat. Electr. Congress at St. Louis, II, p. 7.

This paper consists of a review of the arguments already advanced by the author in endeavoring to account for the phenomena of changing atomic volume. It is pointed out once more that the conception of the atom in a solid body as a hard incompressible particle surrounded by an empty space is an assumption without basis of fact. Further, a possible explanation of Faraday's Law is given, based upon the hypothetical conception that an electron is a permanent vortex, which may be caused by the shock of chemical atomic impact. Thus the deposition of a given number of chemical equivalents would result in the transfer of a given number of shocks, corresponding to a given quantity of electricity. In order to conceive logically of Faraday's Law, it is thus not necessary to ascribe weight or mass to the electron.

A permanent vortex will represent the needed unit as well as a ponderable particle; but only a flexible atom could hold or carry within itself such an infinitesimal vortex, hence this conception of electricity is consistent with the verdict of the widely differing phenomena of changing atomic volume. Further it is pointed out that the conception of compressible atoms is consistent with the fashionable corpuscular hypothesis,

of atomic structure, although not necessarily dependent upon this hypothesis. Finally it is urged that hypothetical conceptions are highly stimulating to the imagination and, therefore, suggestive of new lines of experimentation. This is their chief service, a very real one. Their danger appears only when they are confounded with fact.

Author.

1614. Richards, Theodore W. and **Lacy**, Burritt S. — *„Eletrostenolysis and Faraday's Law."* Journ. Am. Chem. Soc., 27. p. 232—233.

In this brief paper it is shown that electrostenolysis or secondary electrolytic deposition in restricted passages placed between an anode and a cathode causes no difference in the weight of silver deposited upon the true cathodo. This was tested by placing in series an electrostenolytic cell and a standard porous cup coulometer. In three trials the weights of silver deposited on the cathodes of the two cells were found to be essentially identical.

Authors.

1615. Przibram, K. — *„Das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in schlechtleitenden Flüssigkeiten und seine Beziehung zu den polaren Unterschieden bei der elektrischen Entladung."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 276—277. 1905.

Ähnliche Verhältnisse, wie sie für Gase vorliegen, hat Verf. beim Durchgang der Spitzenentladung durch schlechtleitende Flüssigkeiten gefunden. Es zeigte sich, dass das Verhältnis der Länge des positiven Büschels zu der des negativen und das entsprechende Verhältnis der maximalen Funkenlängen zwischen einer Spitze und einer Platte, wenn erstere einmal positiv, das andere Mal negativ ist, in verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschieden ist. Wenn die bei Gasen gewonnenen Vorstellungen auch hier zutreffen sollten, so wäre hieraus zu schliessen, dass überall da, wo das positive Büschel das negative übertrifft, auch die Beweglichkeit des negativen Ions im Verhältnis zu derjenigen des positiven sehr gross ist. Als Mass der Ionenbeweglichkeiten an den Elektroden dürfte nun die Grösse des Spannungsabfalls an denselben anzusehen sein, so dass das Verhältnis dieses Abfalls an der Kathode und Anode der Grössenordnung nach übereinstimmen müsste mit dem Verhältnis der positiven zu den negativen Funkenlängen. Der Verf. hat nun die maximalen Funkenlängen für positive und negative Spitze in einer Reihe schlechtleitender Flüssigkeiten festgestellt und ausserdem durch Verschieben einer Sonde in der Nähe der plattenförmigen Anode und Kathode im Innern dieser Flüssigkeiten den sog. Anoden- und Kathodenfall gemessen: das Verhältnis beider Werte ist in beistehender gekürzter Tabelle verzeichnet:

	$\frac{\text{Kathodenfall}}{\text{Anodenfall}}$	$\frac{\text{Posit. Funken}}{\text{Negat. Funken}}$
Anilin	1,77	2,73
Benzol	1,49	1,36
Schwefelkohlenstoff .	1,02	1,00
Butylalkohol . . .	0,89	0,94
Amylalkohol . . .	0,32	0,58

Es gilt darnach auch für die schlechtleitenden Flüssigkeiten der Satz, dass das positive Büschel das negative umsomehr an Länge übertrifft, je

grösser das Verhältnis der Beweglichkeit des negativen Ions zu der des positiven ist. A. Becker.

1616. Cabrera Felipe, Blas. — „*Sobre la variación de la conductibilidad del ácido sulfúrico con la temperatura.*" (Über die Leitfähigkeit der Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen.) An. de la Soc. esp. de fis. y quim., t. III, p. 8—20, Madrid, 1905; deutsch in Physik. ZS., Bd. VI, p. 422—429, 1905.

Der Verf. hat die Veränderung der Leitfähigkeit konzentrierterer Schwefelsäurelösungen mit der Temperatur nach der Wechselstrommethode von Kohlrausch bestimmt. Er hat acht Lösungen untersucht, in denen je ein Molekül H_2SO_4 auf 2,675; 4,760; 6,239; 10,099; 14,451; 14,891; 22,172 und 35,344 Moleküle H_2O kam, und die Ergebnisse in Form von Kurven (Abszisse = Temperatur, Ordinate = Leitfähigkeit) dargestellt. „Für sehr grosse Konzentrationen, wie sie in der ersten Lösung vorlagen, ist die Kurve konvex gegen die Abszissenachse gekrümmt und das Maximum liegt bei niedrigeren Temperaturen. In der zweiten Kurve bleibt die konvexe Stelle am unteren Ende bestehen, während sich am oberen Ende bereits eine zwar nur leichte, aber unverkennbare konkave Krümmung bemerkbar macht und dadurch die Anwesenheit eines Wendepunktes anzeigt. Von der dritten Kurve ab scheint die konvexe Krümmung vollständig verschwunden zu sein, während die konkave Krümmung sich immer schärfer ausprägt und sich gleichzeitig das Krümmungsmaximum nach Punkten niedrigerer Temperatur verschiebt. Die Umformungen werden verständlich, wenn man annimmt, dass die vollständige Kurve für jede Lösung die Form eines langen ausgezogenen S hat, dessen Wendepunkt bei sinkender Konzentration zu den niedrigeren Temperaturen hin wandert. Bei der ersten Kurve muss sich der Wendepunkt etwas oberhalb, aber sehr nahe an 100^0, für die zweite etwa bei 50^0, bei der dritten vielleicht etwas oberhalb 0^0 befinden; in den folgenden entfernt er sich immer mehr, um schliesslich bei der letzten vollkommen zu verschwinden." Die Ergebnisse stimmen mit den Darlegungen von Bousfield und Lowry (Proc. Roy. Soc., vol. 71) überein. Als der Verf. die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration für die Temperaturen von 87^0, 80^0, 70^0, 60^0, 50^0, 40^0, 30^0, 20^0, 10^0, 2^0 in Kurven darstellte, trat erstens das von Kohlrausch und anderen bereits beobachtete Maximum sehr deutlich hervor, und zwar um so deutlicher, je höher die Temperatur war, zweitens aber scheint unmittelbar dahinter ein zweites Maximum und zwischen ihnen ein Minimum zu liegen, welches etwa 14 Molekülen H_2O auf ein Molekül H_2SO_4 zu entsprechen scheint.

Werner Mecklenburg.

1617. Jones, Harry C. and **West**, Augustus P. — „*A Study of the Temperature Coefficient of Conductivity in Aqueous Solutions, and on the Effect of Temperature on Dissociation.*" Amer. Chem. Journ., 34, p. 357—422, 1905.

It very frequently happens that we desise to know the conductivity of a compound at a given temperature, when measurements at that particular temperature have not been made. Having been embarrassed so often by this condition of things, we decided to begin an extended series of measurements of the conductivities of aqueous solutions of the more common substances, over the ordinary range of temperature, from zero degrees to thirty-five degrees.

The resistance cell that was employed was the form already described by Jones and Lindsay (Amer. Chem. Journ., 28, p. 329, 1902). The important feature of the cell is that it is provided with a grand-glass stopper which prevents evaporation from the solution when placed in the thermostat. The electrodes were covered with platinum black and then heated, since unheated platinum black absorbs some of the dissolved substance from the solution.

Great care was taken in the regulation of the temperatures, as obsiously this is a matter of prime importance.

All of the water that was used was purified by means of a modification of the method of Jones and Mackay (Amer. Chem. Journ., 19. 91. 1897).

A little barium hydroxide was added to the retort or second distilling vessel, in order to remove all traces of carbon dioxide.

In making the conductivity measurements from three to five different resistances were used for every solution. The value given is in every case a mean of as many determinations as there were resistances used.

The conductivities between zero and thirty-five degrees were determined for the following substances, the measurements being made at from three to five temperatures, and the dilutions ranging from two to several thousand litres:

Ammonium chloride, ammonium bromide, sodium bromide, sodium iodide, sodium carbonate, sodium acetate, potassium chloride, potassium bromide, potassium iodide, potassium nitrate, potassium sulphate, potassium disulphate, potassium carbonate, potassium ferrocyanide, calcium chloride, calcium bromide, strontium bromide, barium chloride, magnesium chloride, zinc sulphate, manganese chloride, manganese nitrate, cobalt chloride, cobalt nitrate, nickel chloride, nickel nitrate, copper chloride, copper nitrate, hydrochloric acid, sulphuric acid, and oxalic acid.

The results of the conductivity measurements at the different temperature are given in the first table for every substance. Comparison of our results with those obtained by others, and especially by Kohlrausch, are made in a number of cases.

The temperature coefficients in conductivity units are calculated in every case, are these are the values that are so often desired.

The temperature coefficients in percent are also calculated in every case, since some new relations thus manifest themselves.

The dissociation of the solutions at the different temperatures is also worked out.

The following are some of the relations that were brought out as the result of this investigations.

The percentage dissociation, and the percentage temperature coefficients of conductivity decrease with rise in temperature.

The temperature coefficients of conductivity expressed in terms of conductivity units, increase with rise in temperature for salts, while in the case of acids they decrease with rise in temperature.

The decrease in dissociation with rise in temperature is what would be expected from the hypothesis of Dutoit and Aston. The higher the temperature the less the association of the solvent and, therefore, the less its dissociating power.

These results are also in accord with the Thomson-Nernst hypothesis, according to which the dissociating power of a solvent is a function of its dielectric constant.

According to the work of Vonwiller the dielectric constant of water decreases with rise in temperature. Consequently, its dissociating power would decrease, which is just what we have found.

To summarize:

With rise in temperature from zero to thirty-five degrees	Viscosity of solvent decreases. Ionic mobility increases. Conductivity of course, increases. Association of solvent decreases. Dielectric constant of solvent decreases. Dissociation of dissolved substance decreases. Percentage temperature coefficients of conductivity decrease. Temperature coefficients expressed in conductivity units increase for salts and decrease for acids.

Author (Jones).

1618. Ruer, R. — *„Über die elektrolytische Auflösung von Platin."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 661—681, 1905.

Bei der vom Verf. schon anderweitig (ZS. f. phys. Chem., Bd. 44, 1903, 81) untersuchten Auflösung von Platin mittelst Wechselstromes kann einerseits die kathodische Komponente des Wechselstroms durch ein Reduktionsmittel, andererseits dessen anodische Komponente durch ein Oxydationsmittel ersetzt werden, nur müssen Stärke und Dauer der anodischen bezw. kathodischen Strombeladung und die Dauer der darauffolgenden stromlosen Einwirkung hinreichend starker Reduktions- bezw. Oxydationsmittel gross genug sein, um die betreffenden folgeweisen Reaktionen zu ermöglichen. Ferner zeigte es sich, dass Platin in Schwefelsäure von 66 oder 50 Gewichtsprozenten durch abwechselnde anodische und kathodische Beladung nur dann in Lösung gebracht wird, wenn ihm ein anodisches Potential von über — 1,20 Volt, gemessen gegen eine Wasserstoffelektrode in demselben Elektrolyten, erteilt wird. Mit wachsendem Potential wird die Auflösung stärker. Was das kathodische Potential betrifft, so ist bei — 0,7 Volt das Maximum der Auflösung zu beobachten. Damit Auflösung eintritt, muss durch die der oxydierenden Beladung folgende reduzierende Beladung das Potential des Platins unter das des gasförmigen Sauerstoffs von einer Atmosphäre erniedrigt werden. Sie darf aber andererseits nicht bis zur Entwickelung gasförmigen Wasserstoffs gesteigert werden. Wir haben also anzunehmen, dass, wenn Platin auf höheres Oxydationspotential als — 1,2 Volt gebracht wird, es sich oberflächlich zu unlöslichem Superoxyd oxydiert, das durch reduzierende Beladung, am besten bis zu — 0,7 Volt, zu in Schwefelsäure löslichem Oxyd oder Hydroxyd reduziert wird. Für die oberflächliche Oxydschicht ergibt sich eine Mindestdicke von etwa $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ mm, also unterhalb der Grenze molekularer Dimensionen liegend. Die Auffassung der Auflösung auf Grund dieser Oxydtheorie gibt die nächstliegendste und ungezwungenste Erklärung für die beobachtete Erscheinung; allerdings liessen sich die Verhältnisse auch unter dem Gesichtswinkel der Passivitätserscheinungen und unter Heranziehung gewisser Annahmen deuten. Jedenfalls aber gaben die durchgeführten Versuche eine wesentliche Stütze für die Annahme einer Oxydhaut zur Erklärung der Passivität auch in anderen Fällen. Als bewiesen muss gelten, dass die Wirkung

des Wechselstroms auf Platin in Schwefelsäure äquivalent einer abwechselnden Oxydation und Reduktion ist. Durch eine Versuchsanordnung, die im Wesen aus einer rotierenden Platinringelektrode und zwei Gleichstromstromkreisen bestand, und die einer periodischen Aufeinanderfolge angelegter Oxydations- und Reduktionspotentiale gleichkam, konnte Verf. die Wirkung von kombiniertem Wechselstrom-Gleichstrom voll ersetzen. Bei Gegenwart von Chromsäure als Oxydationsmittel werden die Verhältnisse weniger durchsichtig, wahrscheinlich infolge des hierbei auftretenden Ungleichgewichtes zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffdruck. Die von Brochet und Petit erhobenen Einwände gegen die Theorie des Verf. müssen als unstichhaltig bezeichnet werden. Die durch unterbrochenen Gleichstrom hervorgerufene geringfügige Platinauflösung ist gänzlich anderer Art als die oben gedachte; es handelt sich hier um einfache chemische Auflösung des Platins durch Schwefelsäure, wobei die Stromunterbrechungen nichts anderes bewirken, als zeitweise Entfernung des sonst vor Auflösung schützenden Gaspolsters. Abkühlung drängt daher auch die Auflösung stark zurück. Ventilstrom bewirkt keine Auflösung; die bezüglichen Angaben Brochets und Petits sind irrtümlich.

Nach den Versuchen des Verf. kann die Knallgaskatalyse auch blankes Platin nicht wohl durch abwechselnde Oxydation und Reduktion des Platins erklärt werden. E. Abel.

Photochemie einschl. Photographie.

1619. Wood, R. W. — *„Die Intensität von Gitterspektren.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 238—239. 1905.

Der Verf. gibt eine einfache Methode zur Messung der Helligkeitsverteilung des monochromatischen Lichtes in den einzelnen Spektren eines Reflexionsgitters. Das Licht einer Natriumflamme geht zum Teil durch zwei hintereinander gestellte Nicolsche Prismen, zum Teil auf das Gitter, von welchem es auf einen zwischen beiden Prismen aufgestellten geneigten Spiegel reflektiert wird, der es durch das zweite Prisma hindurch nach dem Auge sendet. Beide Strahlenbündel werden durch geeignete Blenden räumlich nebeneinander gebracht, so dass das Auge die beiden Intensitäten miteinander vergleichen kann. Das Verhältnis derselben ist gegeben durch den Winkel, um den das eine polarisierende Prisma gedreht werden muss, damit die Intensität des direkten Lichtes derjenigen des reflektierten gleich wird. Eine Drehung des Gitters lässt dabei nacheinander jedes beliebige Spektrum ins Gesichtsfeld treten und auf diese Weise mit dem direkten Strahl vergleichen. Für ein typisches Gitter fand sich z. B., dass das Mittelbild ziemlich dunkel war und von dem ersten und zweiten Spektrum der einen Seite merklich, von dem ersten Spektrum der anderen Seite um etwa das fünffache an Helligkeit übertroffen wurde, während die Spektren höherer Ordnung rasch an Intensität abnahmen.

A. Becker.

1620. Russ, F. — *„Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor.“* Sitzber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, CXIV (Abt. IIb), März 1905; auch Monatsh. f. Chemie, Bd. 26, p. 627—646, 1905.

Der Inhalt dieser Abhandlung wurde nach der das gleiche Thema behandelnden Veröffentlichung in den Chem. Ber., Bd. 38, p. 1310, bereits referiert (cf. Ref. No. 1146, Bd. II, 1905). R. Kremann.

1621. Lenard, P. — *„Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze und über die Zentren dieser Emissionen."* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 197—247, 1905.

Die vorliegende Arbeit enthält optische und elektrische Untersuchungen der mit Salzen der Alkalimetalle beschickten Bunsenflamme und des elektrischen Bogens, welche zusammen mit den in früheren Arbeiten veröffentlichten Beobachtungen des Verfs. über denselben Gegenstand zu Vorstellungen über die Natur der Emissionszentren des Lichts jener Metalldämpfe führten, die vorzüglich geeignet sind, auf eine grosse Zahl anderer bekannter Erscheinungen übertragen zu werden und die insbesondere ein erstes Mittel abgeben, von der spektroskopischen Seite her in den Bau der Atome einzudringen.

Der Verf. weist zunächst auf die noch nicht beachtete Erscheinung hin, dass nahezu alle feuerbeständigen Alkalimetallsalze, die etwa an einem Platindraht in die Bunsenflamme eingeführt werden, in glühend geschmolzenem Zustand farbiges Licht emittieren, das sich wesentlich von dem Licht der Gelbglut des gleichhoch erhitzten Drahts unterscheidet. Die Farbe ist dabei allein abhängig von dem im Salz befindlichen Alkalimetall; Cäsium- und Rubidiumsalze leuchten in gelblichem Grün, Kaliumsalze in stärkerem Grün, Natriumsalze himmelblau, Lithiumsalze ebenfalls blau, jedoch viel matter; notwendige Vorbedingung ist nur, dass die Salzperle völlig klar sei. Eine besondere Stellung nehmen die Phosphate und Borate ein, indem bei ihnen kaum das Metall, sondern fast ausschliesslich die Säure für die Farbe bestimmend ist. Die spektrale Zerlegung der einzelnen Emissionen liefert für alle kontinuierliche Spektren, die aber in gewissen Gebieten Maxima und Minima ihrer Intensität besitzen, derart, dass die Wiedervereinigung aller Gebiete mit ihren entsprechenden Intensitäten dem oben angegebenen Gesamteindruck entspricht. Es liegt die Annahme nahe, die gemeinsamen Glühfarben aller geschmolzenen Salze desselben Alkalimetalls dem gemeinsamen molekularen Bestandteil derselben zuzuschreiben, d. i — da die Salze elektrolytisch stark dissoziiert sind — dem elektrolytischen Kation. Dass diese Kationen in wässerigen Lösungen, wo sie ebenfalls in grosser Konzentration vorkommen, nicht dieselben Eigenschwingungsdauern zeigen, wird durch die durch Kohlrausch sehr wahrscheinlich gemachte Vorstellung erklärt, dass die Ionen im letzteren Fall beschwert seien durch angelagertes Wasser. Während danach das Leuchten der obigen geschmolzenen Salze den unbeschwerten Kationen zuzuschreiben wäre, sind die Anionen grösstenteils — mit Ausnahme derjenigen der Phosphate und Borate — als beschwert anzusehen.

Weitere Beziehungen findet Verf. bei dem Studium des sog. kontinuierlichen Grundes der Spektren der untersuchten Alkalimetalldämpfe, der, wie schon Kirchhoff und Bunsen bemerkt haben, die bekannten Linienspektren begleitet. Es ergibt sich, dass jedem Metall eine besondere Helligkeitsverteilung des kontinuierlichen Grundes entspricht, die von der Säure des Salzes unabhängig ist und genau zusammenfällt mit den beobachteten Spektren des Glühlichts der geschmolzenen Salze oben. Dies führt im Verein mit variierten weiteren Versuchen zu der Vorstellung, dass die Zentren des kontinuierlichen Grundes identisch seien mit denen der Emission flüssiger Salze.

Darauf untersucht der Verf. die räumliche Verteilung der Metalllichtemission in der Bunsenflamme, in der 4 wesentlich verschiedene Teile unterschieden werden:

1. der Saum der Flamme, enthaltend Bunsens unteren und oberen Oxydationsraum;
2. der äussere Flammenmantel M_1, der heisseste Teil der Flamme, enthaltend Bunsens Schmelzraum;
3. der innere Flammenmantel M_2, enthaltend Bunsens Reduktionsräume;
4. der blaue Konus.

Als Resultate der Beobachtung sind hervorzuheben, dass die Hauptserienlinien vom Saum S, von M_1 und M_2 ausgehen, dass sie aber nur in M_1 und M_2 von Höfen umgeben sind. Der kontinuierliche Grund geht überwiegend nur von M_1 aus, in S fehlt er ganz. Die Nebenserienlinien gehen ebenfalls fast nur von M_1 aus und fehlen im Saum der Flamme. Daraus geht hervor, dass kontinuierlicher Grund und Nebenserien in gewissem inneren Zusammenhang zu stehen scheinen, und es gelingt in der Tat durch Beobachtung der Wanderung im elektrischen Felde nachzuweisen, dass die Emissionszentren beider identisch und zwar Kationen, d. h. positiv geladene Metallatome seien, wie es für den kontinuierlichen Grund schon auf ganz andere Weise wahrscheinlich gemacht war. Demgegenüber zeigt die Beobachtung in der Bunsenflamme wie im elektrischen Bogen, dass die Emissionszentren der Hauptserien elektrisch neutral seien. Es gelingt weiterhin zu zeigen, dass zeitlich rasch nacheinander beide Zustände, der elektrisch neutrale und der positive, an immer den gleichen Metallatomen Platz greifen und dass diese Zustände anzusehen seien als Resultat einer abwechselnden Abgabe und Wiederaufnahme von einem oder mehreren Elementarquanten negativer Elektrizität. Auf die daran geknüpften weiteren Vorstellungen, die sich besonders auch mit der Ursache der Elektrizitätsabspaltung beschäftigen, sei hier nicht weiter eingegangen.

A. Becker.

1622. Pocchettino, A. — *„Ulteriori ricerche sulla luminescensa catodica nei cristalli.“* (Neuere Untersuchungen über Kathodenlumineszenz in Kristallen.) Accad. dei Lincei Rend. [5], 14, II, p. 301—305, 1905.

Aus Untersuchungen von Maskelyne (Proc. R. S., 28, 1879, 477), Schmidt (Wied. Ann., 60, 1897, 761) und dem Verf. (Atti, 1904, II, 301) ist die Fähigkeit vieler Kristalle, unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen Lumineszenzlicht auszusenden, welches teilweise polarisiert ist, bekannt.

Vorliegende Untersuchung erstreckt sich auf Scheelit, Phosgenit, Zirkon, Anatas von Mattogrosso, Apatit von Sulzbach, Beryll von Elba, Diopsid von Mussa, Cerussit, Baryt und Chrysoberyll.

H. Grossmann.

1623. Benrath, Alfred. — *„Oxydationswirkungen des Eisenchlorids im Sonnenlicht.“* J. f. prakt. Chem., Bd. 72, p. 220—227, 1905.

Ferrichlorid wirkt auf eine Reihe von Verbindungen im Sonnenlicht stark oxydierend, während im Dunkeln keine Reaktion eintritt. Diese früher bekannte Tatsache hat Verf. auf Veranlassung von Klinger genauer untersucht.

Bei der Einwirkung des wasserfreien Chlorids auf absoluten Methylalkohol CH_3OH wurde die Anwesenheit von HCl, CH_3Cl und wahrscheinlich Chlormethylalkohol CH_3OCl nachgewiesen. Zugleich tritt partielle Reduktion des Chlorids zu Chlorür $FeCl_2$ ein.

Bei Verwendung von wasserhaltigem Chlorid und nicht ganz trocknem Alkohol entstand das Hydrat $FeCl_2 4H_2O$.

Formalin wird wahrscheinlich nach der Gleichung

$$CH_2O + Fe_2Cl_6 + H_2O = HCO_2H + 2HCl + 2FeCl_2$$

oxydiert.

Trioxymethylen wird nicht weiter oxydiert, es bildet sich nur eine leicht zersetzliche Additionsverbindung des Ferrichlorids.

Ameisensäure HCO_2H geht quantitativ in Kohlensäure über.

$$HCO_2H + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + CO_2 + 2HCl.$$

Bei der Reaktion des Ferrichlorids mit Äthylalkohol liess sich die Anwesenheit des Azetaldehyds CH_3COH und des Chloräthyls C_2H_5Cl neben HCl nachweisen. Aus Äthyläther $(C_2H_5)_2O$ entstand salzsaurer Azetaldehyd

$$CH_3 - C\begin{cases} H \\ OH, \\ Cl \end{cases} HCl \text{ und } C_4H_{10}$$

wahrscheinlich Butan (?). 50 % Azetaldehydlösung lieferte Essigsäure, HCl, neben $FeCl_2 4H_2O$.

Mit wasserfreiem Aldehyd trat Verharzung ein.

H. Grossmann.

Chemie.

1624. Mascarelli, L. — *„Di alcuni sali doppî che i derivati jodilici formano sol cloruro e sol bromuro di mercurio."* (Über einige Doppelsalze der Jododerivate mit Quecksilberchlorid und -bromid). Accad. dei Lincei Rend. [5], 14. II, p. 199—205, 1905.

Jodobenzol $C_6H_5JO_2$, Ortho-, Meta- und Parajodotoluolöl $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot JO_2$ vereinigen sich mit Quecksilberchlorid und -bromid zu gleichen Molekülen zu interessanten, aus Wasser umkristallisierbaren, Doppelverbindungen, dagegen wurde bisher keine Verbindung mit Quecksilberjodid erhalten. Auch β-Jodonaphtalin $C_{10}H_7JO_2$, Chlorjodobenzol p-$C_6H_4ClJO_2$, Bromjodobenzol p-$C_6H_4BrJO_2$ und p-Nitrojodotoluol p-$C_6H_3CH_3 \cdot NO_2 \cdot JO_2$ können ihrer Unlöslichkeit in Wasser wegen keine Doppelverbindungen liefern und kristallisieren auch aus anderen Lösungsmitteln unverändert wieder aus. Dagegen vereinigt sich p-Nitroltoluol $C_6H_4CH_3NO_2$ mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung zu einem Additionsprodukt. H. Grossmann.

1625. Bellucci, I. und **Parravano,** N. — *„Beiträge zur Kenntnis der Stanniverbindungen."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 142—165, 1905.

Siehe Bd. II, Referat No. 1236. Rudolphi.

1626. Boulouch, R. — *„Sur un sous iodure de phosphore et sur le rôle de ce corps dans la transformation allotropique du phosphore."* C. R., t. 141, p. 256—258, 1905.

Dans certaines conditions la lumière solaire agissant sur un mélange d'iode et de phosphore dissous dans le sulfure de carbone donne le sous iodure P_4I.

Les propriétés de ce corps permettent d'expliquer la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge sous l'influence catalytique de l'iode.

L'iode donne à chaud d'abord le biodure PI_2 que le phosphore blanc ramène à P_4I. Celui-ci se décomposant au dessus de 160° en donnant naissance au phosphore rouge d'après la réaction

$$2\,P_4I = PI_2 + 7\,P \text{ (rouge)}$$

on reforme du biodure qui réagit à nouveau sur le phosphore blanc etc. etc.

C. Marie.

1627. Luther, R. und **Krsnjavi,** B. — *„Über komplexe Verbindungen der Kohlensäure mit Schwermetallen.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 170—173, 1905.

Versuche über Komplexbildung der Kohlensäure wurden im Hinblick auf die Rolle von Kohlensäurekomplexen in grünen Pflanzen ausgeführt. Als „Doppelsalze“ sind solche Schwermetallkohlensäurekomplexe schon lange bekannt. Die Lösungen von zweiwertigem Kupfer, dreiwertigem Eisen und Uranyl in Kaliumbikarbonat enthalten nach Diffusionsversuchen das Metall nicht kolloidal, und nach Überführungsversuchen ist das Metall im Anion. Messungen und Rechnungen nach der Bodländerschen Methode an Ketten aus Kupferelektroden mit Lösungen verschiedener Konzentration ergaben, dass der Kupferkohlensäurekomplex wahrscheinlich auf 1 $Cu^{\cdot\cdot}$ 2 Bikarbonationen enthält. Die Dissoziationskonstante

$$k = \frac{(Cu^{\cdot\cdot})(HCO_3')^2}{\text{Komplex}}$$

ergab sich angenähert zu $5 \cdot 10^{-8}$. Koppel.

1628. Muller, P. Th. — *„Les pseudo-acides.“* Rev. gén. d. Sc., t. 16, p. 417—423, 1905.

Étude générale et bibliographie des pseudo-acides.

C. Marie.

1629. Clarke, F. W. — *„Über basische Substitutionen in den Zeolithen.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 197—207, 1905.

In zeolithischen Mineralien können Natrium und Kalzium leicht durch Strontium und Barium, Ammonium, Silber und Thallium ersetzt werden, ohne dass der Gesamtcharakter des Produktes wesentliche Änderungen erleidet. Die Versuche wurden eingeführt mit Stilbit, Chabasit, Thomsonit und Analzim. Koppel.

1630. Brill, O. — *„Über die Dissoziation der Karbonate der Erdalkalien und des Magnesiumkarbonats.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 275 bis 292, 1905.

Mit Hilfe der Nernstschen Mikrowage war es in einfacher Weise möglich, die Dissoziationstemperaturen zu bestimmen, d. h. die Temperaturen, wo der Druck des gasförmigen Dissoziationsproduktes (z. B. CO_2) dem Atmosphärendruck gleich wird. Es wurden kleine Platintiegelchen mit wenig Substanz in einem Platindrahtwiderstandsofen 10 Minuten im trockenen Kohlensäurestrom bei konstanter Temperatur erhitzt und nach jedem Versuch der Gewichtsverlust bestimmt. Wesentlich war, dass die geringen Substanzmengen sehr raschen Temperaturausgleich ermöglichten.

Kalziumkarbonat: Dissoziationstemperatur 825° (Le Chatelier fand ca. 812°). Aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse (Temperatur — Substanzgewicht) ist zu erkennen, dass basische Kalziumkarbonate nicht existieren.

Stromtiumkarbonat: Dissoziationstemperatur = 1155°.

Bariumkarbonat: Die Dissoziationstemperatur (1450° ca. in Übereinstimmung mit älteren Autoren) liess sich nur annähernd bestimmen, weil das Tiegelmaterial stark angegriffen wurde.

Magnesiumkarbonat: Dissoziationstemperatur für krist. $MgCO_3$ 445°. Es zeigt sich jedoch, dass die Zersetzung von gefälltem Magnesiumkarbonat stufenweise erfolgt unter Bildung verschiedener basischer Karbonate, denen

nach der graphischen Darstellung die folgenden Formeln und Dissoziationstemperaturen zukommen.

Formel	Dissoziationstemperatur
$10\,MgO \cdot 9\,CO_2$	265°
$9\,MgO \cdot 8\,CO_2$	295°
$8\,MgO \cdot 7\,CO_2$	325°
$7\,MgO \cdot 6\,CO_2$	340°
$6\,MgO \cdot 5\,CO_2$	380°
$5\,MgO \cdot 4\,CO_2$	405°
$7\,MgO \cdot CO_2$	510°

Trennung der Erdalkalien und des Magnesiums. Die sehr verschiedenen Dissoziationstemperaturen der Karbonate der Erdalkalien ermöglichen eine indirekte quantitative Bestimmung derselben, indem man das Gemisch wägt, dann in der angegebenen Weise etwas über die Dissoziationstemperaturen von $CaCO_3$ und $SrCO_3$ erhitzt und aus den CO_2-Verlusten Ca und Sr berechnet.

Mit gewissen Modifikationen ist die Methode auch in Gegenwart von Mg brauchbar. Die Beleganalysen zeigen gute Resultate.

Koppel.

1631. Lumière, A., L. et **Seyewetz,** A. — *„Sur la composition de la gélatine imprégnée de bichromate de potassium insolubilisée et sur la théorie de cette insolubilisation.“* Bull. soc. chim., t. 33, p. 1032—1040, 1905.

1. La gélatine insolubilisée par la lumière en présence de bichromate de potassium renferme du sesquioxyde de chrome et de la potasse qui forme avec l'excès de bichromate un chromate neutre très peu sensible à la lumière.
2. Cette gélatine diffère notablement dans sa composition, de celle qui est insolubilisée par les sels de sesquioxyde de chrome. L'oxyde de chrome qu'elle renferme paraıt formé de deux parties: l'une fixe (correspondant à 3,5 % de gélatine chromée) comparable à l'oxyde que retient la gélatine dans l'insolubilisation par les sels de sesquioxyde de chrome, l'autre variable avec la durée d'exposition, et provenant de la réduction à la lumière du bichromate par la matière organique.
3. La quantité d'oxyde de chrome que renferme la gélatine insolubilisée croît avec la durée d'exposition, mais sans lui être proportionnelle. Cet accroissement devient de plus en plus faible à mésure que la quantité de chromate neutre augmente.
4. La décomposition du bichromate en excès par le sesquioxyde de chrome avec formation de chromate de chrome, comme l'indique Eder, parait être trés partielle. En raison de l'instabilité de cette substance, l'analyse ne peut pas donner d'indication précise sur sa composition.

C. Marie.

1632. Lumière, A., L. et **Seyewetz,** A. — *„Sur la composition de la gélatine insolubilisée par la lumière en présence de l'acide chromique et des principaux bichromates métalliques.“* Bull. soc. chim., t. 33, p. 1040 à 1042, 1905.

On a étudié la composition de la gélatine sensibilisée par des quantités correspondantes de divers bichromates métalliques (NH_4, K, Na, Li, Cu, Zn, Ba, Pb, Al, Fe).

Avec les bichromates alcalins la gélatine ne fixe que de l'oxyde de chrome, avec les autres sels, outre le chrome elle retient des quantités importantes d'autres oxydes. Avec le fer, le chrome n'est plus fixé et c'est le sesquioxyde Fe_2O_3 qui se fixe à sa place.

Au point de vue de l'action de la lumière on constate que de tous les bichromates c'est celui d'ammonium qui se réduit le plus en présence de gélatine. C. Marie.

1633. Franklin, Edward Curtis. — „*Reaktionen in flüssigem Ammoniak.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 1—35, 1905.

Zwischen dem flüssigen Ammoniak und dem Wasser herrscht in vielen Beziehungen eine sehr erhebliche Ähnlichkeit, die sich sowohl in den physikalischen Konstanten wie im Verhalten äussert und es wahrscheinlich machte, dass flüssiges Ammoniak sich auch als Lösungsmittel dem Wasser nähert und einigermassen dessen Ausnahmestellung teilt. Lösungen von Salzen, Säuren und Basen in flüssigem Ammoniak verhalten sich in bezug auf Umsetzungsreaktionen, Lösen von Metallen usw. wie wässerige Lösungen. Die Stellung des Wassers zu den gewöhnlichen Salzen, Säuren und Basen (Hydrosalze, -Säuren, -Basen) hat ihr Analogon in der Stellung des Ammoniaks zu einer Substanzgruppe, die zum Unterschiede von den Hydroverbindungen als Ammonsalze, Ammonsäuren, Ammonbasen bezeichnet werden sollen. Ammonsalze sind z. B.: Kaliumazetamid, Natriumsuccinimid; Ammonsäuren sind: Azetamid, Pikramid; Ammonbasen sind: Natriumamid, Bleiimid.

Ammonsäuren und Ammonbasen vereinigen sich unter Ammoniakaustritt zu Ammonsalzen

$$CH_3CONH_2 + KNH_2 = CH_3CONHK + NH_3.$$

Als Ammonbasen sind die Metallamide, Metallimide und Metallnitride zu bezeichnen; von diesen sind nur die der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak löslich (wie die Alkalihydroxyde in Wasser). Die Alkaliamide setzen sich mit Lösungen von Schwermetallsalzen in flüssigem Ammoniak um unter Bildung der unlöslichen Schwermetallamide, -imide, -nitride. Die Lösungen der Ammonbasen in Ammoniak sind gute Leiter der Elektrizität. Zu den Ammonsäuren gehört die ganze Gruppe der anorganischen und organischen Säureamide und -imide sowie die Amide, Imide und Nitride stark elektronegativer Elemente, wie As, P, B, Si. Sie leiten in Ammoniaklösung den elektrischen Strom und reagieren „sauer" gegen Indikatoren, d. h. entfärben die durch Ammonbasen gefärbte Phenolphtaleïnlösungen.

Die Bildung von Säureamiden u. dgl. aus Chloriden, Sulfiden, Bromiden durch NH_3 entspricht der Bildung von Hydrosäuren oder Hydrobasen aus ähnlichen Produkten und Wasser. Bezeichnet man diese Wirkung als hydrolytische, so ist jene „ammonolytisch" zu nennen. Entsprechend den umkehrbaren hydrolytischen Reaktionen gibt es auch umkehrbare ammonolytische Reaktionen, die zu ammonbasischen Salzen führen. Die meisten Ammonbasen und Ammonsalze werden durch Wasser total unter Bildung entsprechender Hydroverbindungen zersetzt; manche Quecksilberverbindungen — die lange bekannten Merkuriammoniumverbindungen — sind aber auch gegen Wasser stabil. Die grosse Gruppe dieser bisher kaum in ein System zu bringenden Stoffe lässt sich unter Anwendung der entwickelten Anschauungen einteilen in ammonbasische Salze, Merkurisalze mit Kristallammoniak, gemischte ammon- und hydrobasische Verbindungen, wie an einzelnen Beispielen nachgewiesen wird.

Diese Anschauungen des Verf.s, die von erheblichem allgemeinen Interesse sind, weil sie tatsächlich eine grosse Gruppe von Erscheinungen zu umfassen gestatten, werden durch ein ziemlich umfangreiches neues Versuchsmaterial gestützt, dessen Besprechung im einzelnen an dieser Stelle nicht erforderlich ist. Die allgemeinen Resultate sind folgende. In flüssigem Ammoniak gelöste Schwermetallsalze reagieren mit Alkaliamiden unter Bildung von Amiden, Imiden und Nitriden der Schwermetalle, genau wie sich in wässeriger Lösung Hydroxyde und Oxyde bilden. Einige Metallsalze erleiden in Ammoniaklösung Ammonolyse, wie in Wasser Hydrolyse. Manche Metallsalze werden durch Metallamide nur in ammonbasische Salze übergeführt. Die unlöslichen Metallamide, -imide, -nitride sowie die ammonbasischen Salze lösen sich in Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen (d. h. Lösungen von Säuren in flüssigem Ammoniak), wie die entsprechenden Hydrobasen sich in wässerigen Säuren lösen. Einige Ammonbasen lösen sich in überschüssiger Kaliumamidammoniaklösung, wie sich einige Metallhydroxyde in wässerigem Kaliumhydroxyd lösen. Diese Versuchsergebnisse zeigen, dass die oben angeführten Entwickelungen nicht nur formaler Natur sind, so dass man tatsächlich die Ammoniakderivate der Elemente und Radikale nebst ihren Lösungen in flüssigem Ammoniak vollkommen mit den Hydroxyverbindungen und ihren wässerigen Lösungen in Parallele stellen darf.

Die folgenden Verbindungen sind dargestellt und analysiert worden:

Silberamid $AgNH_2$.
Merkurinitrid Hg_3N_2.
Ammonbasisches Merkurijodid Hg_2NJ.
Ammonbasisches Merkuribromid Hg_2NBr.
Ammonbasisches Merkurichlorid Hg_2NCl.
Bleiimid PbNH.
Ammonbasisches Bleijodid $Pb_2NJ \cdot NH_3$.
Wismutnitrid BiN.

Koppel.

1634. Tower, O. F. — *„Die Einwirkung des Stickstoffes auf Wasserdampf."* Chem. Ber., 38, p. 2945—2952, 1905.

Nach Versuchen von Nernst vereinigen sich Stickstoff und Sauerstoff bei sehr hohen Temperaturen bis zu einem Gleichgewicht, dass von Nernst festgestellt wurde.

Ebenso zeigte Nernst und Wartenberg, dass der Zerfall von Wasserdampf bei hohen Temperaturen dem Massenwirkungsgesetz gehorcht.

Aus den Gleichgewichtskonstanten dieser beiden Reaktionen lässt sich ableiten, dass auch Stickstoff und Wasserstoff, wenn auch in sehr geringem Masse bei hohen Temperaturen miteinander im Sinne der Gleichung:

$$N_2 + 2\,H_2O = 2\,NO + 2\,H_2$$

reagieren müssen, und zwar fordert die Theorie, dass bei 2000° ca. 0.3 %, bei 3000° ca. 1,5 % Stickoxyd gebildet würden.

Die Bildung von Stickoxyd wurde dann auch in einer der Grössenordnung mit der Theorie übereinstimmenden Menge experimentell beobachtet, wenn durch ein Gemenge von Stickstoff und Wasserdampf starke Funken durchschlagen gelassen wurden, oder das Gemenge durch einen Nernstschen Iridiumofen durchleitet wurde.

Diese Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserdampf ist chemisch deshalb interessant, weil sie zeigt, dass Stickstoff bei hohen Temperaturen auf Wasserdampf reduzierend einwirkt.

R. Kremann.

1635. Batěk, Alexander. — *„Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit."* Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von H. Grossmann (Bd. II, Ref. No. 789). ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 87—88, 1905. Rudolphi.

Varia.

1636. Meyer, R. J. — *„Bibliographie der seltenen Erden (Ceriterden. Yttererden und Thorium)."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 416—492, 1905.

Berücksichtigt sind in dieser Bibliographie alle Abhandlungen, welche die Ceriterden, die Yttererden und das Thorium betreffen, während die Literatur über das Zirkonium nicht einbegriffen wurde. Eingeschränkt würde dieses Gebiet noch insofern, als die zahlreichen Arbeiten über die Auffindung, die Eigenschaften und die Analyse der Mineralien, welche seltene Erden führen, unerwähnt geblieben sind. Ferner ist die Literatur über Radioaktivität grundsätzlich ausgeschlossen worden. Dagegen wurden alle Abhandlungen über Geschichte und Theorie des Gasglühlichts aufgenommen; Patente sind jedoch nicht berücksichtigt. Der Inhalt der Arbeiten ist durch Stichworte so gut als möglich charakterisiert. Neben dem chronologischen Hauptregister gibt die Zusammenstellung noch ein Autoren- und ein Sachregister. Rudolphi.

1637. Rudolphi, M. — *„Bericht über die Fortschritte der physikalischen Chemie und Physik im Jahre 1904."* Chemiker-Ztg., XXIX, p. 837 bis 841, 1905.

Vgl. Bd. I, Ref. No. 1303. Autoreferat.

1638. Osmond, F. et **Cartaud,** G. — *Les figures de pression ou de percussion sur les métaux plastiques cristallisés."* C. R., t. 141, p. 122 à 124, 1905.

La pression d'une aiguille sur la surface donne des figures caractéristiques; elles dépendent de l'orientation cristallographique de la coupe étudiée, et aussi de la symétrie du cristal et de sa structure interne. Elles permettent d'aborder l'étude des questions suivantes:

1. Différentier deux corps cristallisant dans un même système.
2. Orientier cristallographiquement une coupe de direction inconnue.
3. Obtenir une mesure de l'écrouissage.
4. Obtenir des renseignements sur les processus de déformation dans les cristaux plastiques. C. Marie.

1639. Richards, Theodore W. — *„The Metric Standard of Volume."* Journ. Am. Chem. Soc., 26, p. 413.

In this brief note attention is called to the well known fact that the metric standard of volume is not the cubic decimeter, but the somewhat different liter.' For this reason, it would be more appropriate to use as the designation of the smaller unit, the word milliliter, instead of the cumbrous term cubic centimeter. Attention is further called to the unnecessary number of syllables in most of the names of the metric system. a fault, which has undoubtedly assisted in delaying the general adoption of the metric system by English speaking peoples. Author.

1640. Richards, Theodore W. — *„Note on the Efficiency of Centrifugal Purification."* Journ. Am. Chem. Soc., 27, p. 104—190.

This paper describes a quantitative study of the efficiency of the well known process of separating mother liquor from crystals by means of centrifugal action. It was found that from 90 to 95 per cent. of the mother liquor ordinarily adhering could be removed in this way, thus effecting a gain in purification of from ten to twenty times, according to the form of the crystals.

With successive crystallization, this advantage proceeds, of course, in geometrical progression, and the gain is so great as to make the adoption of centrifugal purification almost as much a necessity in scientific work of the highest grade as in technical operations. It is shown, moreover, that after the first centrifugal separation, washing and repeated centrifugal separation of the wash water effects a still greater gain in purity, for obvious reasons. As an example of the difference between these methods and the method of simply decanting the mother liquor, it is shown that, in order to attain a given degree of high purity by the method of mere decantation, only two grammes of sodic nitrate remained from a kilogram of crude material, whereas the yield by centrifugal methods of salt having the same degree of purity amounted to nearly two hundred grammes.

In conclusion, it is pointed out that this centrifugal purification is as important for the minute quantities of material studied by the organic chemist, as for the larger quantities of common salts upon which it is ordinarily used. With this in mind, several simple forms of apparatus useful for the centrifugal separation of very small quantities of material were tested, and are described in detail in the paper. Author.

Bücherbesprechungen.

1641. Nowicki, R. — „*Flüssige Luft. Die Verflüssigungsmethoden der Gase und die neueren Experimente auf dem Gebiete der flüssigen Luft.*“ 34 p., mit 32 Abbildg., R. Papauschek, Mähr.-Ostrau u. R. Hoffmann, Leipzig, 1905. Preis 1 Mk.

Eine gemeinverständliche Beschreibung der üblichen Experimente mit flüssiger Luft, die zahlreiche, nach photographischen Aufnahmen hergestellte Illustrationen, die in den Text eingeflochten sind, recht gut erläutern. Hierdurch wird sie speziell den Kreisen, die angeregt durch die Mitteilungen und Berichte der Tagesblätter sich über das Kapitel „Flüssige Luft“ ohne Mühe eingehender unterrichten wollen, recht willkommen werden. Aber auch manchem Physiker dürfte diese einfache Beschreibung und gute Illustration der gangbarsten Versuche mit flüssiger Luft nicht ungelegen kommen.

Rudolphi.

1642. Molinari, E. — „*Trattato di Chimica inorganica generale e applicata all' industria.*“ (Lehrbuch der allgemeinen, anorganischen und (auf die Industrie) angewandten Chemie.) Mailand, M. Hoepli, 1905, XXII, 691 S. Fr. 12,50.

In Anbetracht des dem Verf. mit gutem Erfolg gelungenen Versuches, die allgemeine und anorganische Chemie unter besonderer Rücksicht auf die Technik in einer relativ kurzen Darstellung vorzuführen, ist das neue Buch den jungen Chemikern besonders zu empfehlen. M. G. Levi.

1643. Ramsay, William. — „*Moderne Chemie. I. Teil. Theoretische Chemie.*“ Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth. 147 S., Halle a. S., W. Knapp, 1905. Preis 2 Mk.

Das vorliegende Werk des berühmten englischen Chemikers, welches von Dr. Huth recht gewandt übersetzt ist, gibt einen guten Überblick über die Grundlagen der theoretischen Chemie und zeichnet sich durch eine originelle Behandlung des Stoffes aus. Besonders hervorzuheben ist die Klarheit und Verständlichkeit, mit welcher die wichtigsten Probleme und Methoden der physikalischen Chemie auseinander gesetzt werden, ohne dass dabei durch Anhäufung von Detailforschung die Hauptsachen in den Hintergrund gedrängt werden. Nach einer kurzen Übersicht über die Gesetze von Dalton, die Hypothese von Avogadro gibt der Verf. in dem 2. und 3. Kapitel, welches dem Ref. besonders gelungen zu sein scheint, eine zur Einführung genügende, anregende Darstellung der Theorie des Gasdrucks und der Osmose, woran sich die Beschreibung der Methoden von Boyle, Gay-Lussac, Pfeffer und Raoult schliessen. Hierauf folgt die Beschreibung der elektrolytischen Dissoziationstheorie.

Kapitel IV behandelt die Darstellung der chemischen Elemente, die Valenz, die Nomenklatur der anorganischen Verbindungen und die Strukturformeln. Im ganzen wird man sich dem hier ausgeführten anschliessen können. Nur die Auffassung des Kupferchloridammoniaks $CuCl_2\,2\,NH_3$ S. 73, welches noch im Anschluss an die alte Ammoniumtheorie, die durch Jörgensen und Werner wohl endgültig wiederlegt wurde, als ein substituiertes Ammoniumchlorid $Cu(NH_3)_2Cl_2$ bezeichnet wird, erscheint heute nicht mehr berechtigt. Im fünften Kapitel werden die Methoden zur Atom- und Äquivalentbestimmung, im sechsten die der organischen Chemie zugehörigen Isomerieverhältnisse besprochen, woran sich als Schlusskapitel eine Betrachtung über Energie (thermische und elektrische) schliesst.

Hier kann man dem Schlusssatz, welcher darauf aufmerksam macht, dass die elektrischen Potentiale der Elemente zu wenig bekannt seien, heute nicht mehr zustimmen.

Die Radioaktivität hat leider keine Erwähnung in dem Werke gefunden.

Im ganzen bietet das Werk auf seinen 147 Seiten bei seiner trotz aller populären Schreibweise hervorragenden Wissenschaftlichkeit, eine vorzügliche Einführung für den jungen Studierenden und kann auch dem gebildeten Laien warm empfohlen werden, da es besondere Spezialkenntnisse chemischer Art nicht voraussetzt. H. Grossmann.

1644. Lehmann, Dr. O., Prof. d. Physik. a. d. techn. Hochsch. zu Karlsruhe. — *„Dr. J. Fricks Physikalische Technik.“* Siebente, vollkommen umgearbeitete und stark vermehrte Auflage. In zwei Bänden. Erster Band, zweite Abteilung, XX u. 1001 S. Mit 1905 Abbild. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1905. Preis geh. 24 Mk.

Die hier vorliegende zweite (Schluss-)Abteilung des ersten Bandes dieses gross angelegten Werkes (siehe Ref. No. 65) ist der Anleitung zu den physikalischen Demonstrationen gewidmet und nach einem einleitenden, allgemeineren Abschnitt über Messungen in folgende zwölf Kapitel gegliedert: Statik. — Feste Körper. — Hydrostatik. — Flüssigkeiten. — Ärostatik. — Gase. — Temperatur. — Wärmemenge. — Dynamik. — Hydrodynamik. — Ärodynamik. — Thermodynamik.

Die Darstellung ist recht eingehend gehalten und zahlreiche Abbildungen sind in den Text eingefügt. Der zweite Band befindet sich auch bereits im Druck, so dass der Schluss des Werkes im kommenden Jahr zu erwarten ist. Rudolphi.

Sachregister.
(Zugleich Inhaltsverzeichnis.)

Physik.

*) Die Zahlen geben die Seiten an.



Stöchiometrie.

Chemische Mechanik.

— Ueber Hydratations- und Erhärtungsvorgänge. Erwiderung an Herrn E. Jordis. 717.

Thermochemie.

Elektrochemie.





Photochemie einschl. Photographie.

Chemie.

Varia.

Bücherbesprechungen.

Autoren-Register.

A.

B.

*) Die Zahlen geben die Seiten an.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Bd. II No. 1 1. Januar 1905

Physik[illegible]-chemisches Centralblatt

Physico-chemical Review Revue physico-chimique

Vollständiges internationales Referatenorgan für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete der Chemie und Physik

in Verbindung mit

und zahlreichen anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Privatdocent Dr. Max Rudolphi-Darmstadt

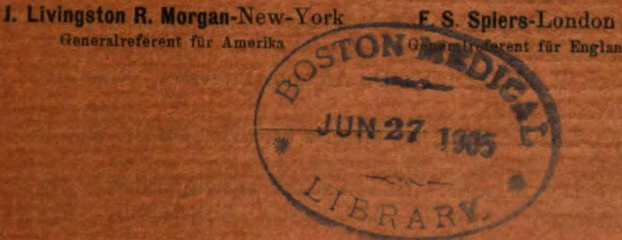
M. Centnerszwer-Riga
Generalreferent für Russland

M. G. Levi-Padua
Generalreferent für Italien

C. Marie-Paris
Generalreferent für Frankreich

J. Livingston R. Morgan-New-York
Generalreferent für Amerika

F. S. Spiers-London
Generalreferent für England



LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
[PL]ACE DE LA SORBONNE 3

LONDON W.C.
WILLIAMS & NORGATE
14 HENRIETTA STREET

Inhalt.

Manuskripte und **alle Korrekturen** sind zu senden an den Herausgeber: **Privatdocent Dr. Max Rudolphi**, Darmstadt, Technische Hochschule.

Manuskripte wie Bücher aus den Ländern: **Russland, Italien, Frankreich, Amerika** und **England** sind an die Herren **Generalreferenten** für diese Länder zu senden. Die betreffenden Adressen sind:

Dr. M. **Centnerszwer**-Riga, Polytechnikum,

Dr. M. G. **Levi**-Padua, S. Nicolo 4,

Dr. C. **Marie**, Préparateur à la Faculté des Sciences, Paris, 98 rue du Cherche Midi,

J. Livingston R. **Morgan**, Ph. D., Adjunkt Professor, New-York, Columbia University,

F. S. **Spiers**-London S.W., 82 Victoria St. (The Faraday Society).

Autoreferate in **russischer, italienischer** oder **spanischer** Sprache werden ins Deutsche übersetzt.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen etc. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin S.W. 11
Dessauer Strasse 29

richten.

. II No. 2 15. Januar 1905

hysikalisch-chemisches Centralblatt

Physico-chemical Review Revue physico-chimique

Vollständiges internationales Referatenorgan
für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete
der Chemie und Physik

in Verbindung mit

Bancroft (Ithaca), **Brauner** (Prag), **Brühl** (Heidelberg), **Classen** (Aachen), **Cohen** (Utrecht), **Colson** (Paris), **Dieffenbach** (Darmstadt), **Goldschmidt** (Christiania), **Goodwin** (Boston), **Jahn** (Berlin), **Jones** (Baltimore), **Kahlbaum** (Basel), **Kahlenberg** (Madison), **Konovalov** (St. Petersburg), **Küster** (Clausthal), **van Laar** (Amsterdam), **Loomis** (Princeton), **Lorenz** (Zürich), **Magnanini** (Modena), **Menschutkin** (St. Petersburg), **Moissan** (Paris), **Nasini** (Padua), **Noyes** (Boston), **Sir W. Ramsay** (London), **Richards** (Cambridge), **Sakurai** (Tokio), **Schmidt** (Königsberg), **Spring** (Lüttich), **Staedel** (Darmstadt), **Tammann** (Göttingen), **van der Waals sen.** (Amsterdam), **Walden** (Riga), **Young** (Dublin), **Zelinsky** (Moskau)

und zahlreichen anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Privatdocent Dr. Max Rudolphi-Darmstadt

M. Centnerszwer-Riga, Generalreferent für Russland
M. G. Levi-Padua, Generalreferent für Italien
C. Marie-Paris, Generalreferent für Frankreich
J. Livingston R. Morgan-New-York, Generalreferent für Amerika
F. S. Spiers-London, Generalreferent für England



VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
Place de la Sorbonne 3

LONDON W. C.
WILLIAMS & NORGATE
14 Henrietta Street

Inhalt.

Manuskripte und **alle Korrekturen** sind zu senden an den Herausgeber: **Privatdocent Dr. Max Rudolphi**, Darmstadt, Technische Hochschule.

Manuskripte wie Bücher aus den Ländern: **Russland, Italien, Frankreich, Amerika** und **England** sind an die Herren **Generalreferenten** für diese Länder zu senden. Die betreffenden Adressen sind:

Dr. M. **Centnerszwer**-Riga, Polytechnikum,

Dr. M. G. **Levi**-Padua, S. Nicolo 4,

Dr. C. **Marie**, Préparateur à la Faculté des Sciences, Paris, 98 rue du Cherche Midi,

J. Livingston R. **Morgan**, Ph. D., Adjunkt Professor, New-York, Columbia University,

F. S. **Spiers**-London S.W., 82 Victoria St. (The Faraday Society).

Autoreferate in **russischer, italienischer** oder **spanischer** Sprache werden ins Deutsche übersetzt.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen etc. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin SW. 11
Dessauer Strasse 29

richten.



stützung seitens der hervorragendsten Forscher des In- und Auslandes in der kurzen Zeit seines Bestehens ausserordentlich viele Freunde erworben. Nicht allein für den Physicochemiker, sondern ebenso für den Physiker und Chemiker hat sich das **Physikalisch-chemische Centralblatt** als referierendes Organ ersten Ranges bewährt.

Ausschliesslich referierender Natur, hat sich das **Physikalisch-chemische Centralblatt** die Aufgabe gestellt, die **gesamte literarische Produktion auf dem Gebiete der physikalischen Chemie wie der angrenzenden Gebiete der Physik und Chemie so vollständig und so schnell wie möglich in sachlich gehaltenen Referaten zur Kenntnis der Fachgenossen zu bringen.**

Der **internationale Charakter** der Zeitschrift findet seinen Ausdruck darin, das die Referate **nicht in einer Sprache** erscheinen, sondern in einer der **drei Sprachen** (Deutsch, Englisch, Französisch), deren Kenntnis heut bei jedem Fachgenossen vorausgesetzt werden darf.

Der soeben abgeschlossene erste Jahrgang des **Physikalisch-chemischen Centralblattes** hat **weit über 1600** Referate und Besprechungen von Abhandlungen und Büchern gebracht. In erster Linie will das Centralblatt Referate der Autoren der Originalabhandlungen selbst bringen, also Autorreferate. Die Zahl der Fachgelehrten, die sich bereit erklärt haben, ständig Referate ihrer eigenen Arbeiten einzusenden, ist während des ersten Jahres allein auf nahezu 300 gestiegen und erstreckt sich auf fast alle Länder der Erde. Hierdurch, sowie durch eine sorgfältige und umfassende Organisation ist dafür gesorgt, dass die Berichterstattung nicht nur die gesamte Literatur umfasst, sondern auch in den Händen der kompetentesten Fachleute ruht.

Mit dem laufenden zweiten Jahrgang wird sicher erreicht, dass **alle** bis zum Abschluss des Sommersemesters 1905 publizierten Arbeiten auch vollständig zu Ablauf des Jahres bearbeitet

sein werden. Einige im ersten Jahre unvermeidliche Ungleichmässigkeiten der Berichterstattung werden in Zukunft nach Kräften vermieden werden.

Sorgfältig ausgearbeitete Register erhöhen den Wert des Centralblattes. Das Inhaltsverzeichnis gibt die vollen Titel aller Arbeiten an, ist demnach eine **komplette Biographie von Anfang Oktober 1903 bis zu ungefähr dem gleichen Zeitpunkt 1904.**

*Wir stellen den **abgeschlossenen Band** Interessenten zur Einsichtnahme gern zur Verfügung und bitten, sich zu diesem Behufe des umstehenden Bestellzettels zu bedienen.*

***Ebenso** stehen **Probenummern** bereitwilligst gratis und franko zu Diensten. Wir würden es auch dankbar anerkennen, wenn uns Adressen aufgegeben werden, die für Zusendung einer Probenummer in Frage kommen.*

Berlin SW 11
Dessauerstrasse 29

Gebrüder Borntraeger.

Bestellzettel umstehend.

Bestell-Zettel

Von der Buchhandlung

....

verlange zur Einsichtnahme:

Physikalisch-chemisches Centralblatt,
I. Band
Probenummer

(Verlag von **Gebrüder Borntraeger in Berlin SW 11**)

Name: ....

Adresse: ....

Bd. II No. 6 15. März 1905

Physikalisch-chemisches Centralblatt

Physico-chemical Review Revue physico-chimique

Vollständiges internationales Referatenorgan
für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete
der Chemie und Physik

in Verbindung mit

Bancroft (Ithaca), **Brauner** (Prag), **Brühl** (Heidelberg), **Classen** (Aachen), **Cohen** (Utrecht), **Colson** (Paris), **Dieffenbach** (Darmstadt), **Goldschmidt** (Christiania), **Goodwin** (Boston), **Jahn** (Berlin), **Jones** (Baltimore), **Kahlbaum** (Basel), **Kahlenberg** (Madison), **Konovalov** (St. Petersburg), **Küster** (Clausthal), **van Laar** (Amsterdam), **Loomis** (Princeton), **Lorenz** (Zürich), **Magnanini** (Modena), **Menschutkin** (St. Petersburg), **Moissan** (Paris), **Nasini** (Padua), **Noyes** (Boston), **Sir W. Ramsay** (London), **Richards** (Cambridge), **Sakurai** (Tokio), **Schmidt** (Königsberg), **Spring** (Lüttich), **Staedel** (Darmstadt), **Tammann** (Göttingen), **van der Waals** sen. (Amsterdam), **Walden** (Riga), **Young** (Dublin), **Zelinsky** (Moskau)

und zahlreichen anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Privatdocent Dr. Max Rudolphi-Darmstadt

M. Centnerszwer-Riga
Generalreferent für Russland

M. G. Levi-Padua
Generalreferent für Italien

C. Marie-Paris
Generalreferent für Frankreich

J. Livingston R. Morgan-New-York
Generalreferent für Amerika

F. S. Spiers-London
Generalreferent für England



LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
3 PLACE DE LA SORBONNE 3

LONDON W.C.
WILLIAMS & NORGATE
14 HENRIETTA STREET

An die Herren Mitarbeiter

besonders auch an die Herren, welche Autoreferate einsenden, richtet der Herausgeber die ergebene Bitte, bei allen Referaten die möglichste Kürze walten zu lassen.

Inhalt.

Alphabetisches Autorenregister.

Manuskripte und **alle Korrekturen** sind zu senden an den Herausgeber, **Privatdocent Dr. Max Rudolphi**, Darmstadt, Technische Hochschule.

Manuskripte wie Bücher aus den Ländern: **Russland, Italien, Frankreich, Amerika** und **England** sind an die Herren **Generalreferenten** für diese Länder zu senden. Die betreffenden Adressen sind:

Dr. M. **Centnerszwer**-Riga, Polytechnikum,
Dr. M. G. **Levi**-Padua, S. Nicolo 4,
Dr. C. **Marie**, Préparateur à la Faculté des Sciences, Paris, 98 rue du Cherche Midi,
J. Livingston R. **Morgan**, Ph. D., Adjunkt Professor, New-York, Columbia University,
F. S. **Spiers**-London S.W., 82 Victoria St. (The Faraday Society).

Autoreferate in **russischer, italienischer** oder **spanischer** Sprache werden ins Deutsche übersetzt.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen etc. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin SW. 11
Dessauer Strasse 29

richten.

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin SW 11
Dessauerstrasse 29

Soeben erschien:

Die Bindungsgesetze von Toxin und Antitoxin

von **Dr. L. Michaelis,** Privatdozenten an der Universität Berlin

Geheftet 2 Mk.

Die Arbeit behandelt die verschiedenen Anschauungen über die Bindungsgesetze von Toxin und Antitoxin, die in letzter Zeit Gegenstand lebhafter Debatte geworden sind. Ausgegangen von medizinisch-biologischer Seite, hatte sich diese Lehre unter den Händen Ehrlichs bis zu einem gewissen Abschluss entwickelt, als durch das Eingreifen der physikalischen Chemiker, vor allem Arrhenius, neue Gesichtspunkte aufgedeckt wurden, die zu lebhaften Controversen führten und immer weitere Kreise von Medizinern und physikalischen Chemikern des besten Klanges in die Debatte zogen. Diese in verschiedensten Zeitschriften zerstreuten Controversen werden in der vorliegenden Arbeit im Zusammenhang kritisch erörtert und sollen dem nicht in der Debatte stehenden Forscher sowie dem praktischen Arzte den gegenwärtigen Standpunkt der Frage klarlegen, nachdem nunmehr eine vorläufige Klärung der Frage eingetreten zu sein scheint.

Ausführliche Prospekte gratis und franko.

Bd. II No. 7 1. April 1905

Physikalisch-chemisches Centralblatt

Physico-chemical Review Revue physico-chimique

Vollständiges internationales Referatenorgan
für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete
der Chemie und Physik

in Verbindung mit

Bancroft (Ithaca), **Brauner** (Prag), **Brühl** (Heidelberg), **Classen** (Aachen), **Cohen** (Utrecht), **Colson** (Paris), **Dieffenbach** (Darmstadt), **Goldschmidt** (Christiania), **Goodwin** (Boston), **Jahn** (Berlin), **Jones** (Baltimore), **Kahlbaum** (Basel), **Kahlenberg** (Madison), **Konovalov** (St. Petersburg), **Küster** (Clausthal), **van Laar** (Amsterdam), **Loomis** (Princeton), **Lorenz** (Zürich), **Magnanini** (Modena), **Menschutkin** (St. Petersburg), **Moissan** (Paris), **Nasini** (Padua), **Noyes** (Boston), **Sir W. Ramsay** (London), **Richards** (Cambridge), **Sakurai** (Tokio), **Schmidt** (Königsberg), **Spring** (Lüttich), **Staedel** (Darmstadt), **Tammann** (Göttingen), **van der Waals sen.** (Amsterdam), **Walden** (Riga), **Young** (Dublin), **Zelinsky** (Moskau)

und zahlreichen anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Privatdocent Dr. Max Rudolphi-Darmstadt

M. Centnerszwer-Riga, Generalreferent für Russland
M. G. Levi-Padua, Generalreferent für Italien
C. Marie-Paris, Generalreferent für Frankreich
J. Livingston R. Morgan-New-York, Generalreferent für Amerika
F. S. Spiers-London, Generalreferent für England

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
3 Place de la Sorbonne 3

LONDON W.C.
WILLIAMS & NORGATE
14 Henrietta Street



An die Herren Mitarbeiter

besonders auch an die Herren, welche Autoreferate einsenden, richtet der Herausgeber die ergebene Bitte, bei allen Referaten die möglichste Kürze walten zu lassen.

Inhalt.

Alphabetisches Autorenregister.

Manuskripte und **alle Korrekturen** sind zu senden an den Herausgeber, **Privatdocent Dr. Max Rudolphi,** Darmstadt, Technische Hochschule.

Manuskripte wie Bücher aus den Ländern: **Russland, Italien, Frankreich, Amerika** und **England** sind an die Herren **Generalreferenten** für diese Länder zu senden. Die betreffenden Adressen sind:

Dr. M. **Centnerszwer**-Riga, Polytechnikum,
Dr. M. G. **Levi**-Padua, S. Nicolò 4,
Dr. C. **Marie,** Préparateur à la Faculté des Sciences, Paris, 98 rue du Cherche Midi,
J. Livingston R. **Morgan,** Ph. D., Adjunkt Professor, New-York, Columbia University,
F. S. **Spiers**-London S.W., 82 Victoria St. (The Faraday Society).

Autoreferate in **russischer, italienischer** oder **spanischer** Sprache werden ins Deutsche übersetzt.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen etc. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin SW. 11
Dessauer Strasse 29

richten.


Kryptol
Elektrische Heizapparate
und
elektrische Oefen
für
Industrie u. Laboratorium
ohne
Platina oder andere
metallische Heizkörper
der
Kryptol-Gesellschaft
m.b.H.
Berlin NW.7.
Unter den Linden 56.
Bezug direkt
oder durch alle
Laboratoriumsgeschäfte

Bd. II No. 8 15. April 1905

Physikalisch-chemisches Centralblatt

Physico-chemical Review Revue physico-chimique

Vollständiges internationales Referatenorgan

für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete

der Chemie und Physik

in Verbindung mit

Bancroft (Ithaca), **Brauner** (Prag), **Brühl** (Heidelberg), **Classen** (Aachen), **Cohen** (Utrecht), **Colson** (Paris), **Dieffenbach** (Darmstadt), **Goldschmidt** (Christiania), **Goodwin** (Boston), **Jahn** (Berlin), **Jones** (Baltimore), **Kahlbaum** (Basel), **Kahlenberg** (Madison), **Konovalov** (St. Petersburg), **Küster** (Clausthal), **van Laar** (Amsterdam), **Loomis** (Princeton), **Lorenz** (Zürich), **Magnanini** (Modena), **Menschutkin** (St. Petersburg), **Moissan** (Paris), **Nasini** (Padua), **Noyes** (Boston), **Sir W. Ramsay** (London), **Richards** (Cambridge), **Sakurai** (Tokio), **Schmidt** (Königsberg), **Spring** (Lüttich), **Staedel** (Darmstadt), **Tammann** (Göttingen), **van der Waals sen.** (Amsterdam), **Walden** (Riga), **Young** (Dublin), **Zelinsky** (Moskau)

und zahlreichen anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Privatdocent Dr. Max Rudolphi-Darmstadt

M. Centnerszwer-Riga
Generalreferent für Russland

M. G. Levi-Padua
Generalreferent für Italien

C. Marie-Paris
Generalreferent für Frankreich

J. Livingston R. Morgan-New-York
Generalreferent für Amerika

F. S. Spiers-London
Generalreferent für England



LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
3 Place de la Sorbonne 3

LONDON W.C.
WILLIAMS & NORGATE
14 Henrietta Street

Inhalt.

Manuskripte und **alle Korrekturen** sind zu senden an den Herausgeber, **Privatdocent Dr. Max Rudolphi, Darmstadt,** Technische Hochschule.

Manuskripte wie Bücher aus den Ländern: **Russland, Italien, Frankreich, Amerika** und **England** sind an die Herren **Generalreferenten** für diese Länder zu senden. Die betreffenden Adressen sind:

Dr. M. **Centnerszwer**-Riga, Polytechnikum,

Dr. M. G. **Levi**-Padua, S. Nicolo 4,

Dr. C. **Marie**, Préparateur à la Faculté des Sciences, Paris, 98 rue du Cherche Midi,

J. Livingston R. **Morgan,** Ph. D., Professor, New-York, Columbia University

F. S. **Spiers**-London S.W., 82 Victoria St. (The Faraday Society).

Autoreferate in **russischer, italienischer** oder **spanischer** Sprache werden ins Deutsche übersetzt.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen etc. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin SW. 11
Dessauer Strasse 29

richten.



Längst ein berühmtes Buch, eins, dem feine Köpfe zustimmten und das tüchtigen Menschen zu vielen Tausenden die Freude stiller schöner Stunden schuf, und auch eins, das einst im Parlament in Schulfragen die Finsterlinge zurückwarf. Ein Buch voll Grösse. Die Darstellung des Naturganzen in gemeinverständlichen Darstellungen nennt einfach der Titel, was sich als innerer Reichtum an prachtvoller, erziehender Überzeugung, an köstlicher Darstellung, an geistigem ins Tiefe Führen-Können erweist, weil es den Unendlichkeitskreis der Welt nicht wie eine vor Schönheit und Schädlichkeiten über bunte Fülle oberflächlich betrachten lehrt, sondern über dem Geheimnis der Einzelheit alles Organischen ein erhebendes Bild der Weltentwicklung geben will. Der Herausgeber ist ein Meister seiner Kunst; seine Bearbeitung erweist sich auch in diesem Werke als genial, nicht selten von dichterischem Schwunge beseelt. Demgemäss ist die Behandlung des Stoffs sowohl vortrefflich geordnet, dem Lehrmaterial der Bilder die sorgsamste Aufmerksamkeit gewidmet, nichts Wichtiges übersehen und noch im Mikroorganismus die äusersten Grenzen der Erkenntnis in der Bildwiedergabe technisch bestens eingehalten. Aus dem Inhalte des 1. Bandes seien folgende Kapitel genannt: Im Reiche des Lichtstrahls, aus dem Tagebuche der Erde, die Gestalten des Mineralreichs, Erdbebenentwicklung, von den Urwesen, Pflanzenwelt und Pflanzentiere, die Vorläufer der höheren Tierformen, die niedere Tierwelt, das Kleid der Erde usw. — Das Bildermaterial ist so wohl geordnet und reichhaltig, dass der Leser mit der Belehrung zugleich ästhetisch dankbare Anregungen erhält. Dazu ist's ein wohlfeiles Buch, eins, dem jeder Besitzer einen Platz nahe seiner Hand geben wird. In einem besonderen Aufsatze über Baukunst und Naturwissenschaft soll in Kürze weiteres darüber gesagt werden. Mag das Werk hinausgehen und die Menschen erheben und zu seinem Teil beitragen zur Erziehung zur Tüchtigkeit.

Deutsche Bauhütte.

Ausführliche Prospekte gratis und franko.